

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО РЫБОЛОВСТВУ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
“МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ”**

Н.Е. КОЗЛОВ, А.А. ПРЕДОВСКИЙ

ВВЕДЕНИЕ В ГЕОХИМИЮ

*Допущено Ученым советом университета
в качестве учебного пособия по дисциплинам «Общая геохимия» и «Прикладная геохимия»
для направления 553200 «Геология и разведка полезных ископаемых»*

Мурманск
2005

УДК 550.4

ББК 26.30

К 59

Козлов, Н.Е. Введение в геохимию: Учеб. пособие по дисциплинам «Общая геохимия» и «Прикладная геохимия» для направления 553200 «Геология и разведка полезных ископаемых» / Н.Е. Козлов, А.А. Предовский. – Мурманск: Изд-во МГТУ, 2005. – 127 с.: ил.

В пособии приведены общие сведения о предмете геохимия, его связи с другими дисциплинами. Освещена история развития геохимии как самостоятельного направления геологической науки. Рассмотрены вопросы геохимической классификации элементов, состава Земли и планет Солнечной системы. Приведена информация о методиках определения абсолютного возраста пород, геохимии изотопов. Дано краткое описание геохимии эндогенных и экзогенных процессов, приведены сведения о геохимии ноосферы, затронуты проблемы техногенеза и вопросы практического применения геохимии.

Предназначено для подготовки бакалавров и магистров геологии. Может быть рекомендовано для самостоятельной работы студентам других специальностей, а также тем, кто интересуется вопросами геохимии.

In the manual the general information about a subject geochemistry are given, to its communication with other disciplines. The history of development of geochemistry as independent direction of a geological science is highlighted. Questions of geochemical classification of elements, structure of the Earth and planets of Solar system are considered. The information on techniques of definition of absolute age rocks, geochemistry of isotopes is resulted. The brief description of geochemistry endogenous and exogenous processes is given, data on geochemistry are resulted.

It is intended for the bachelors and masters of geology. The manual can be recommended for the other specialties, and for every person, interested in geochemistry.

Ил. 15; табл. 6; список лит. – 12 назв.

Рецензенты – Ю.А. Балашов, д-р геол.-мин. наук, гл. науч. сотрудник ГИ КНЦ РАН;

В.А. Припачкин, канд. геол.-мин. наук, профессор кафедры

Геологии полезных ископаемых АФ МГТУ;

Геологический институт КНЦ РАН.

Николай Евгеньевич Козлов

Александр Александрович Предовский

ВВЕДЕНИЕ В ГЕОХИМИЮ

Редактор Е.В. Попова

Корректор Т.А. Пехтерева

© Мурманский государственный
технический университет, 2005

© Н.Е. Козлов, 2005

© А.А. Предовский, 2005

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ	7
ГЛАВА 2. ПРИКЛАДНАЯ ГЕОХИМИЯ	11
ГЛАВА 3. ИСТОРИЯ ГЕОХИМИИ	12
ГЛАВА 4. СТРОЕНИЕ АТОМОВ И ХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ. ИЗОМОРФИЗМ	22
ГЛАВА 5. ИЗОТОПЫ. ГЕОХРОНОЛОГИЯ И ИЗОТОПНАЯ ГЕОХИМИЯ	29
5.1. Rb-Sr метод.....	33
5.2. K-Ar метод.....	38
5.3. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ метод.....	40
5.4. Sm-Nd метод.....	41
5.5. Lu-Hf метод.....	46
5.6. K-Ca метод.....	48
5.7. U-Th-Pb метод.....	48
5.8. Стабильные изотопы водорода и кислорода.....	52
5.9. Изотопы углерода.....	54
5.10. Изотопы серы.....	55
ГЛАВА 6. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ	56
ГЛАВА 7. СОСТАВ МЕТЕОРИТОВ	64
ГЛАВА 8. СОСТАВ ПЛАНЕТ СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ	67
ГЛАВА 9. СТРОЕНИЕ И СОСТАВ ЗЕМЛИ	72
ГЛАВА 10. ГЕОХИМИЯ ЭНДОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ	75
10.1. Общие особенности магматических процессов.....	75
10.2. Геохимия магматических пород.....	79
10.2.1. Ультраосновные породы.....	82
10.2.2. Основные породы.....	83
10.2.3. Кислые породы.....	85
10.2.4. Щелочные породы.....	89
10.2.5. Пегматиты.....	92
10.3. Геохимия метаморфических пород.....	94
ГЛАВА 11. ГЕОХИМИЯ ЭКЗОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ	104
11.1. Процессы выветривания горных пород и минералов	104
11.2. Перенос и осаждение вещества.....	105

11.3. Влияние климатических и тектонических факторов на экзогенез.....	108
11.4. Геохимия кор выветривания.....	112
11.5. Геохимия диагенеза.....	114
ГЛАВА 12. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ГЕОХИМИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ.....	115
ГЛАВА 13. НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕХНОГЕНЕЗА.....	117
13.1. Химические элементы в ноосфере и технофильность.....	119
13.2. Техногенные геохимические аномалии.....	122
13.3. Проблема глобального изменения климата.....	123
13.4. Оптимизация техногенеза.....	124
13.5. Человек и ноосфера (геохимический аспект).....	126
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	127

ВВЕДЕНИЕ

Геохимия изучает поведение химических элементов в ходе геологических процессов, формы их переноса и нахождения в горных породах и минералах, поведение ионов в кристаллических решетках минералов и энергетику геохимических процессов. Еще совсем недавно полагали, что геохимия – это химия Земли. Но с того времени, как была взята первая проба лунного грунта, геохимия стала рассматриваться как наиболее изученная часть космохимии.

Космохимия – наука о химическом составе Земли, планет и Вселенной в целом, в то время как геохимия – наука о законах распределения и взаимном сочетании химических элементов в земной коре, наука, изучающая химические процессы земной коры – миграцию химических элементов, их концентрацию и рассеяние, химический состав Земли и ее оболочек.

По определению известного российского геохимика **В.Ф. Барабанова**, *геохимия – наука об истории и судьбах атомов и их соединений на нашей планете*. Но судьба атомов в горных породах тесно связана с судьбой минералов. Поэтому изучение химических элементов Земли целесообразно проводить на основе углубленного исследования минералов, их свойств, состава и генезиса. Таким образом, геохимия неразрывно связана с минералогией.

По направлениям исследований современную геохимию можно подразделить на атмогеохимию, гидрогеохимию, биогеохимию, литогеохимию, геохимию эндогенных, экзогенных и метаморфогенных процессов, геохимию океана, геохимию мантии, прикладную геохимию и т. д. Кроме того, в середине прошлого столетия начали активно создаваться специальные разделы геохимии, связанные с отдельными элементами и различными видами и типами

полезных ископаемых (например, геохимия нефти и газа, геохимия золота и т. д.).

И, наконец, появились разделы геохимии, связанные с аналитической геохимией, геохимией изотопов, ядерной геохимией, геохимией ландшафтов, геохимией редких и рассеянных элементов в почвах и т. д. Этот список постоянно расширяется. На стыке физической химии и геологии возникла физическая геохимия, изучающая физико-химические процессы в Земле и на Земле – природные фазовые реакции.

Геохимию можно определить как науку комплексную, занимающую промежуточное положение между науками геологическими (минералогия, петрология, литология, учение о полезных ископаемых, гидрогеология, океанология) и химическими (неорганическая и физическая химия, химическая термодинамика, кристаллохимия, коллоидная химия). Добавим, что в вопросах исследования состава планеты геохимия соприкасается с астрономическими (космогония, метеоритика), физическими (радиология, ядерная геология, геофизика) и биологическими науками (биохимия, почвоведение, биогеохимия). При этом все геологические науки в той или иной степени могут быть отнесены к геохимии, что еще более осложняет систему их взаимоотношений.

В вузах России курсы «Геохимия», «Основы геохимии», «Введение в геохимию» для геологических специальностей изучаются студентами по учебникам, написанным в 70-80-е годы прошлого века ведущими геохимиками **А.А. Сауковым, В.В. Щербиной, А.И. Тугариновым, Г.В. Войткевичем** и **В.В. Закруткиным, В.Ф. Барабановым, А.И. Перельманом** и другими. Данные издания, давая общее представление о предмете, более детально характеризуют те или иные геохимические процессы. Таким образом, многие вопросы геохимии, знание которых необходимо студентам-геологам, рассредоточены в различных учебниках и требуют дополнительной систематизации при их изучении.

Кроме того, такой важный аспект, как геохимия метаморфических комплексов, всеми вышеперечисленными авторами рассмотрен крайне схематично. Настоящее учебное пособие в определенной мере восполняет данный пробел, поскольку его авторы на протяжении многих лет исследуют проблему геохимии метаморфических комплексов докембрия. Лекции, включенные в пособие, на протяжении четырех последних лет читаются студентам 3-х–4-х курсов кафедры геологии и полезных ископаемых Апатитского филиала мурманского государственного технического университета.

Очевидно, что при подготовке такого обширного курса невозможно пользоваться только своими материалами, поэтому настоящее учебное пособие включает в себя изложение авторских взглядов на ту или иную проблему и синтез данных, приведенных в различных учебниках и монографиях российских и зарубежных ученых, опубликованных в конце прошлого столетия и в последние годы нынешнего.

ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Науки точные и в то же время традиционные, например химия, математика, физика, используют специфические, лишь им свойственные методы исследования. Геохимия, являясь наукой комплексной, использует, соответственно, комплексные методы – геологические, геолого-минералогические, физические, химические, термические, математические и т. д.

Физические методы – это, прежде всего, физические методы анализа вещества – рентгеноспектральный, спектральный, рентгеноструктурный анализ, электронография, радиометрия, изотопный анализ, спектрофотометрия, люминисценция, магнитохимические измерения величин магнитной восприимчивости и т. д.

Химические методы исследования вещества включают полярографию, фотокалориметрию, определение рН (щелочности или кислотности среды) и Eh (окислительно-восстановительного потенциала) и классический полный силикатный химический анализ вещества.

Из *термических методов* помимо термографии, позволяющей получать кривые обезвоживания, температуры диссоциации карбонатов, точки превращения, все большее распространение получают исследования температур гомогенизации газовой-жидких включений, температур декрипитации и т. д.

Геохимические методы сосредоточены на изучении минералогической и химической зональности, парагенеза минералов, образовавшихся из общей многокомпонентной физико-химической системы, последовательности выделения минералов, метасоматических замещениях одного минерала другим. Поэтому геохимические методы исследований трудно отделить от минералогических.

К *методам геохимических исследований* можно отнести геохимические поиски и экспериментальное воспроизводство природных процессов. Среди методов геохимических поисков следует отметить металлотрию, позволяющую строить ореолы рассеяния элементов вокруг месторождений, как

в рыхлых, так и в кристаллических породах. Металлометрию можно отнести и к геохимическим методам, так как ее конечной целью является построение карт геохимических ореолов, и к химическим методам в том случае, если содержание компонентов определяется химически.

Экспериментальное воспроизводство природных процессов получило широкое распространение при синтезе минералов и при изучении процессов их дальнейшего изменения, замещения и разрушения. Иногда таким способом можно выяснить формы переноса химических элементов в каком-либо процессе, состав рудоотлагающих растворов и условия образования отдельных минералов.

Главная особенность методологии геохимии, определенная еще **А.Е. Ферсманом** и **В.И. Вернадским**, состоит в изучении геологических процессов на атомарном уровне. Важной составляющей методологии является также изучение диаметрально противоположных сторон процесса, например, концентрации и рассеяния элементов как составных частей миграции элементов.

Поскольку геохимические процессы являются вероятностными, при их изучении широко используют теорию вероятности и математическую статистику.

Совокупность сведений о процессах миграции выделяют в особый раздел геохимии – *геохимию процессов миграции* (геохимию процессов), который состоит из самостоятельных направлений – геохимии эндогенных, гидротермальных, экзогенных и других процессов.

При исследовании геохимических процессов, в частности, миграции элементов, применяется *системный* подход, как метод геохимических исследований. Например, Земля и земная кора неоднородны и расчленяются на системы различного ранга. В различных системах: земной коре, гидросфере, атмосфере и т. п. идут различные, порой разнонаправленные процессы, связанные в одно целое.

Одной из составных частей изучения геохимических систем является исследование их структуры, т. е. совокупности составных частей и способов связи между ними. Связи между геохимическими системами можно классифицировать как по типу среды, в которой они осуществляются, например, водные, воздушные и т. д., так и по характеру взаимодействия. В последнем случае можно говорить о прямых и обратных связях.

Прямая связь широко распространена в системах земной коры. Примерами прямой связи являются влияние процессов окисления на формирование руд, влияние радиоактивного распада на концентрацию в земной коре свинца, аргона и т. д.

Обратная связь может быть сформулирована как воздействие управляемого процесса на управляющий процесс или объект. Например, появление ледников в результате похолодания привело к увеличению отражательной способности Земли и, соответственно, к более сильному лучеиспусканию, а это, в свою очередь, вызвало еще большее охлаждение и развитие ледников.

Часто при реализации данного типа обратной связи мы наблюдаем «эффект лавины». Такая обратная связь положительна. Обратная связь может и ослаблять какой-либо процесс, в этом случае она отрицательна. Например, в эпохи вулканизма в атмосферу выбрасывалось много CO_2 , что способствовало потеплению климата и усилению фотосинтеза. Эти процессы вызвали активизацию углеродообразования и карбонатообразования в морях, что привело, в свою очередь, к изъятию избыточного CO_2 .

Обратная связь определяет явление саморегулирования: *всякое отклонение от стационарного состояния вызывает такие процессы, которые возвращают систему в исходное состояние*. В физической химии это положение обосновывается законами термодинамики и носит название «принципа Ле-Шателье». Обобщенная теория систем распространяет его на любые системы, именуя «*обобщенным принципом Ле-Шателье: всякая система подвижного равновесия стремится измениться таким образом, чтобы эффект внешнего воздействия был минимальным*».

Во многих системах можно выделить так называемый структурный центр. Такие системы называются *централизованными*. Это, к примеру, Солнечная система (центр – Солнце), разрушающиеся на земной поверхности руды (центр – первичные руды) или горно-обоганительный комбинат (центр – управление ГОКа). Существуют также нецентрализованные системы, системы с двумя или многими центрами – бицентрические и полицентрические. Изучение любой системы начинается с поиска и изучения центра. Принцип централизации – важная особенность методологии геохимии.

По уровню организации материи системы, изучаемые в геохимии, разделяются на три основных типа:

1. *Абиогенные системы*, в которых протекают только процессы механической и физико-химической миграции. Это магматические очаги в земной коре и мантии, гидротермальные системы, многолетнемерзлые толщи пород, отдельные минералы и др.

2. *Биокосные системы*, для которых характерны биогенная миграция, тесное взаимопроникновение живых организмов и неорганической материи. В этих системах развиваются явления механической миграции, но определяющее значение имеет биогенная миграция. Примерами биокосных

систем являются почва, кора выветривания, природный ландшафт, мировой океан, река и т. д. Самая крупная биокосная система – биосфера, т. е. вся область, населенная живыми организмами.

3. *Техногенные системы* с ведущим значением техногенной миграции. К техногенным системам относятся промышленные предприятия, города, транспортные артерии и т. п. В результате миграции вещества возникает геохимическая зональность, в этом случае система разделяется на отдельные зоны. Зональность бывает также разного порядка – от планетарной до региональной и зональности отдельного месторождения. Кроме того, существует горизонтальная (субгоризонтальная, латеральная) и вертикальная зональность. Изучение геохимической зональности – крайне важная задача геохимии.

Помимо изучения отдельных процессов и систем существует еще один важный аспект геохимического исследования – это *геохимия отдельных элементов*, объектом исследования которой служит конкретный химический элемент, его миграция в разных процессах и системах. Данный раздел геохимии включает в себя несколько направлений: геохимию редких элементов, геохимию щелочных металлов и др.

Таким образом, различия перечисленных выше аспектов геохимического исследования сводятся к следующему.

В *геохимии процессов* изучается миграция химических элементов в определенном процессе, который распространен в различных частях земной коры, в разных системах. Например, выветривание полевых шпатов развивается и в почвах, и в корах выветривания, и в водоносных горизонтах и т. д.

В *геохимии систем* изучается миграция химических элементов в различных системах, для которых характерны противоположные взаимосвязанные процессы. Например, в гидротермальных системах протекают растворение, осаждение, разложение вмещающих пород и т. д.

В *геохимии элементов* изучается поведение конкретного элемента в разных процессах и системах.

Важно отметить, что в прошлые исторические эпохи миграция вещества протекала не так, как сейчас. Поэтому историзм является важнейшим методологическим принципом геохимии. Важность подобного подхода подчеркивали В.И. Вернадский и А.Е. Ферсман, а А.А. Сауков предложил выделить «историческую геохимию» в самостоятельный раздел науки.

ГЛАВА 2. ПРИКЛАДНАЯ ГЕОХИМИЯ

Теоретические представления геохимии используются при решении практических задач, связанных с различными отраслями науки и народного хозяйства.

Прикладная геохимия подразделяется на следующие направления:

1. Геохимия минералов и ее приложения:

а) геохимия минералов как важнейшая часть прикладной науки – технологической минералогии;

б) геохимия минералов и металлов как один из важнейших разделов минералогии (определение источников драг- и цветных металлов, драгоценных и поделочных камней – установление месторождений и заводов-производителей).

2. Геохимия в вопросах экологии и охраны окружающей среды.

3. Геохимия руд и вмещающих пород как элемент поисковых методов (литологические, гидрогеохимические, геохимические, биогеохимические методы).

Важнейшими понятиями поисковой прикладной геохимии являются «геохимическое поле», «геохимическая аномалия», «геохимический фон».

Геохимическое поле – пространство, охарактеризованное количественными содержаниями химических элементов.

Геохимический фон – среднее (модальное) содержание химического элемента или иных количественных геохимических показателей в пределах геохимически однородной системы.

Геохимическая аномалия – область содержания химического элемента или каких-либо иных количественных геохимических показателей, отличных от фона.

4. Геохимия геопроцессов, пород, руд, месторождений как компонент металлогенического анализа и прогноза месторождений полезных ископаемых.

5. Геохимия изотопов радиоактивных элементов как основа радиогеохронологии.

6. Геохимия как индикатор геологических процессов, то есть как путь к геолого-петрогеохимическому распознаванию первичной природы метаморфитов и режимов формирования протолитов древних комплексов.

ГЛАВА 3. ИСТОРИЯ ГЕОХИМИИ

Геохимия – одна из наиболее перспективных отраслей современной геологической науки, ее по праву можно назвать наукой XXI века. Однако корни геохимии уходят в далекое прошлое естествознания.

Уже в античное время существовали некоторые представления об естественной истории атомов, но они неизбежно носили натурфилософский характер.

Первые опытные данные по химии древние народы Вавилона, Египта, Индии и Китая получали при производстве стекла, выплавлении металлов из руд, изготовлении красителей и т. д. Сведения о химическом составе природных соединений были унаследованы последующими поколениями и дошли до эпохи средневековья.

В Западной Европе в эпоху средневековья познание химического состава природных тел происходило стихийно и было связано, в первую очередь, с трудами алхимиков и их последователей. Наиболее яркая фигура конца этой эпохи – **Теофраст Парацельс** (1493–1541), утвердивший химию в медицине и высказавший ряд идей, близких к геохимии, о круговороте веществ в природе.

Его современник **Агрикола** (1494–1555) изучал рудные месторождения Центральной Европы и в своих работах дал первую для того времени сводку знаний по металлургии, минералогии и горному делу. В его работах мы встречаем некоторые геохимические идеи, связанные с генезисом минералов.

Первостепенное значение в истории химии имело введение понятия о химическом элементе как последней инстанции делимости вещества, составной части всех природных образований. Понятие о химическом элементе было введено в науку английским врачом и химиком **Робертом Бойлем** (1627–1691). Бойль интересовался также химией океана и атмосферы. Он выполнил первые анализы морской воды и указал на сложный состав атмосферного воздуха. Исследования Р. Бойля совпали со значительными успехами горнорудного дела в Центральной Европе и развитием механики.

В 1676 г. **Христиан Гюйгенс** (1629–1695) впервые выдвинул идею о единстве химического состава космоса. В труде «*Kosmotheoros*» (1704), который он завершил за несколько недель до смерти, Гюйгенс высказал сокровенные мысли о строении мира. В нем отчетливо выражены два принципа огромной важности: тождество материального состава и физических сил в космосе и понятие о жизни, как о явлении космическом и принципиально отличном от косной материи.

Вопросы химии Земли в планетарных масштабах были затронуты в работах **Э. Галлея** (1656–1742) и **Л. Бюффона** (1707–1788). Э. Галлею принадлежит первая попытка определения возраста океана по количеству накопленных в нем солей, приносимых реками с поверхности суши. Л. Бюффон в «Эпохах природы» (1780) нарисовал первую картину истории Земли, начиная от ее огненно-жидкого состояния. Несколько ранее **Г.В. Лейбниц** (1646–1716) выступил с утверждением об огненно-жидком начале Земли, с которым, по его мнению, связана ее шаровидная форма.

К середине XVII столетия было собрано и описано много минералов и горных пород, значительно расширились сведения об их химическом составе. Появились предпосылки для возникновения научной минералогии, кристаллографии и геологии. В Центральной Европе горнорудное дело и металлургия достигают значительного развития в связи с возросшей потребностью в металлах. В России расширяется эксплуатация минеральных богатств. На этот период приходится деятельность выдающегося русского ученого-энциклопедиста **М.В. Ломоносова** (1711–1765).

Михаил Васильевич Ломоносов был убежденным атомистом. Он рассматривал Землю как сферическое тело, подчиняющееся в своем развитии законам физики, химии и механики, одним из первых выдвинул кинетическую теорию строения вещества, сформулировал и обосновал *закон сохранения вещества* – фундаментальный закон всего естествознания. Ломоносовым впервые были описаны некоторые геохимические свойства металлов. Происхождение рудных жил он связывал с процессом осаждения химических соединений из воды, проходящей по трещинам горных пород. В работах М. Ломоносова мы встречаем первые идеи о «сонахождении» минералов – парагенезисе, который окончательно утвердился в минералогии в середине XIX в. Геометрическую форму кристаллов М.В. Ломоносов рассматривал как отражение соответствующего правильного расположения шарообразных частиц, а не молекул, и таким образом предвосхитил учение об эффективных ионных радиусах современной кристаллохимии. Он допускал возможность органического происхождения угля путем обугливания растительных остатков без доступа воздуха при повышенных давлениях и температурах. Органическое происхождение приписывалось им также некоторым черным сланцам, асфальту и нефти.

Из сказанного следует, что во многих вопросах М. Ломоносов намного опередил науку своего времени. Однако по причине слабых научных связей между странами и ограниченности научной информации в целом идеи М.В. Ломоносова не нашли последователей за пределами России.

Во второй половине XVIII в. в дискуссиях между нептунистами (**А.Г. Вернер**) и плутонистами (**Дж. Хеттон**) зарождается научная геология. Возникает научная космогония благодаря трудам **Э. Канта**, а затем **П. Лапласа**.

Дж. Пристли (1733–1804) и **А. Лавуазье** (1743–1794) окончательно устанавливают химический состав воздуха. Открываются новые химические элементы. **Г. Дэви** (1778–1829) исследует рудничные газы, газы вулканов, открывает с помощью электролиза щелочные металлы – натрий и калий. В 1794 г. в Риге выходит книга **Э.Ф. Хладного** (1756–1827), члена-корреспондента Российской Академии наук, в которой доказывается космическое происхождение метеоритов. Ранее они считались земными образованиями. В 1802 г. **В. Говардом** в Англии и в 1804 г. **Т.Е. Ловицем** в России были выполнены первые химические анализы метеоритов, при этом обнаружено их минералогическое отличие от горных пород Земли. Эти открытия предопределили появление космохимии.

В 1807 г. профессор Харьковского университета **А. Стойкович** предположил, что метеориты – продукты распада одной из планет Солнечной системы, поскольку в метеоритах были обнаружены те же химические элементы, что и на Земле. Этот факт подтверждал идею единства химического состава мироздания.

С точки зрения геохимии несомненный интерес представляет книга горного деятеля и технолога академика **И.Ф. Германна** (1755–1815) «Естественная история меди», изданная в Петербурге в 1789 г. В ней описана технология извлечения отдельных химических элементов, основанная на изучении химических и физических свойств элементов и их нахождения в природе. Другой русский академик, **В.М. Севергин** (1765–1826), в книге «Первые основания минералогии или естественной истории ископаемых тел» в 1798 г. формулирует понятие о естественных ассоциациях минералов, об их парагенезисе, обозначив это понятие термином «смежность минералов».

В 1815 г. английский минералог **В. Филлипс** (1773–1828) впервые предпринял попытку выяснить средний химический элементарный состав земной коры. Он дал оценку распространенности десяти химическим элементам и в общем правильно определил порядок их распространения, выделив при этом количественное преобладание четырех элементов – O, Si, Al, Fe, подобное преобладанию четырех элементов в живых организмах – O, H, C, N.

В изучении химического состава отдельных минералов земной коры большая заслуга принадлежит шведскому химику **И.Я. Берцелиусу** (1779–1848), открывшему Ce, Se, Th, Ta и получившему Si в чистом виде. Его

исследования подвели прочный фундамент под здание будущей геохимии. Минералогию он определял как химию земной коры.

Один из видных натуралистов XIX в. – **Александр Гумбольдт** (1769-1859) чрезвычайно близко подходит к пониманию геохимической роли растений, закладывает основы биогеографии. В ранних работах он отмечает влияние организмов на окружающую среду. Совместно с французским химиком **Ж.Л. Гей-Люссаком** Гумбольдт доказывает однородность химического состава атмосферы на разных высотах, определяет состав воды в единицах объема кислорода и водорода.

Польский химик и врач **А. Снядецкий** (1768–1836) установил правило, в соответствии с которым рост массы и геохимическое действие живого вещества, обусловленные питанием и дыханием, при смене поколений происходят обратно пропорционально массе организма. Он первый высказал мысль о закономерном круговороте всех химических элементов земной коры.

Ж.Б. Дюма (1800–1884) и **Ж. Буссенго** (1802–1887) во Франции, **К. Шпренгель** (1787–1859) и **Ю. Либих** (1803–1873) в Германии и их последователи закладывают основы агрохимии и устанавливают геохимическое значение зеленых растений как ведущего фактора в газовом балансе нашей планеты. Ю. Либих и К. Шпренгель выясняют роль «зольных элементов» в жизни растений, в повышении плодородия почвы.

Карл Бишоф (1732–1870) в 1847 г. выпустил объемную монографию по химической и физической геологии, в которой представил большое количество геохимических данных, обосновал ведущую роль воды в химических процессах поверхности Земли, ярко описал историю развития многих химических элементов, доказал, что их развитие представляет собой круговые процессы.

Французский геолог **Ж. Эли-де-Бомон** (1798–1874), связывал историю химических элементов с магматическими и вулканическими процессами. В своих работах он описал ведущую роль воды в геохимических процессах, ввел понятие о вулканических эманациях, развил идею о связи химических элементов с геологическими процессами. Ж. Эли-де-Бомон впервые определил концентрацию элементов в горных породах и коре выветривания, указав, что наибольшее количество элементов концентрируется в гранитах, к которым приурочена концентрация Sn, W, Mo, Nb, Ta, U, Th, редкоземельных элементов. Одновременно он отметил, что указанные элементы сосредоточиваются преимущественно в краевых частях гранитных интрузий. По Ж. Эли-де-Бомону, большинство химических элементов проникло в земную кору в первичные эпохи истории земного шара и в последующие геологические эпохи происходило лишь их перемещение.

Применение палеонтологического метода позволило в 1830–1840 гг. создать стратиграфическую колонку. В этот период в истории геологии появляется термин «*геохимия*». Он был введен швейцарским химиком **Х. Шенбейном** (1791–1867) в 1838 г. В 1842 г. Шенбейн писал: «*Уже несколько лет тому назад я публично высказал свое убеждение, что мы должны иметь геохимию, прежде чем речь может идти 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*».

Однако для возникновения геохимии понадобилось еще некоторое время. Это время наступило после утверждения атомно-молекулярной теории в физике и химии, после выяснения основных особенностей строения атома на основании периодического закона Д.И. Менделеева, после накопления большого количества эмпирических данных по распространению химических элементов в минералах и горных породах, после установления среднего химического состава земной коры в целом.

Как известно, идеи новой атомистики XIX столетия победили не сразу. Английский врач **Уильям Пргут** в 1815 г. допускал, что атомы всех элементов сложены из протила, т. е. легчайшего атома водорода. Идеи о составе атомов из электрически заряженных частиц были выдвинуты примерно в то же время профессором минералогии и сельского хозяйства Московского университета **М.Г. Павловым** (1793–1840), правда, они носили умозрительный характер. Основателем научного атомизма следует считать **Дж. Дальтона** (1766–1844), затем **И. Берцелиуса** (1779–1848).

Можно заключить, что два выдающихся события во второй половине XIX в. подготовили фундамент для возникновения геохимии. Это изобретение в 1859 г. Р. Бунзеном и Г. Кирхгофом спектрального анализа и открытие в 1869 г. периодического закона химических элементов Д.И. Менделеевым.

Открытие спектрального анализа неограниченно расширило возможности получения информации о химическом составе далеких звездных миров и подтвердило тождественность химических элементов Земли и космоса. Благодаря спектральному анализу стало возможным выявление химического состава горных пород и минералов, определение содержания в них редких и рассеянных элементов.

В 1860 г. **Р. Бунзен** и **Г. Кирхгоф**, исследуя спектр минерала лепидолита, обнаружили в нем неизвестные красные и голубые линии. Оказалось, что они относятся к новым элементам – рубидию и цезию. В том же году Р. Бунзен выделил эти элементы из лепидолита и минеральных вод. В 1868 г. с помощью

спектрального анализа **Ж. Жансен** и **Н. Локьер** выявили присутствие на Солнце неизвестного элемента, названного ими гелием. И только 27 лет спустя **В. Рамзай** обнаружил гелий в составе норвежского клевета (разновидность уранинита, обогащенная Th).

Периодический закон элементов, сформулированный **Д.И. Менделеевым** в 1869 г., выразил естественную классификацию химических элементов и вскоре стал путеводной звездой в расшифровке строения атома. Величайшие достижения науки XX в., создание атомной, затем ядерной физики и квантовой механики во многом стали возможными благодаря открытию периодического закона.

В своей научной деятельности Д.И. Менделеев (1834–1907) большое внимание уделял геохимическим вопросам. Первые его шаги в науке были связаны с химическим анализом ортита и явлениями изоморфизма. В монументальном двухтомном издании «Основ химии» (1869–1871) при характеристике элементов и их соединений и в специальных лекциях по геохимии в 1871 г. он органически объединял вопросы общей химии с поведением элементов в природе. Д.И. Менделеев явился автором гипотезы неорганического происхождения нефти. В период своей деятельности в Петербургском университете он, как и его коллега **В.В. Докучаев**, имел много учеников и последователей. Некоторые из них впоследствии приняли активное участие в развитии геохимии.

Во второй половине XIX в. накапливается огромный аналитический материал по составу минералов и горных пород, вод суши и Мирового океана. Расширяются исследования по искусственному синтезу минералов.

Я.Г. Вант-Гофф (1852–1911) устанавливает закономерности формирования соляных месторождений.

В 1873–1876 г. экспедиция, работавшая на судне «Челленджер», собрала большое количество проб морского грунта и воды из разных мест Мирового океана. Обработанный в химических лабораториях материал экспедиции позволил определить средний химический состав гидросферы, установить его главную особенность – постоянство соотношений главных компонентов морской воды на всех географических широтах.

Ф.У. Кларк (1847–1931) в 1889 г. представляет первую сводную таблицу среднего химического состава земной коры, а 1908 г. выходит его капитальная сводка по геохимии «Data of Geochemistry». В ней были обобщены результаты работ тысячи исследователей, представлены обширные данные по составу горных пород, почв, вод и всех других природных образований, приведен баланс главных химических элементов в верхних оболочках Земли. В 1924 г. Кларк совместно с геологом **Г. Вашингтоном** публикует итоговую таблицу

средней распространенности элементов в верхнем шестнадцатикилометровом слое Земли. Это крупное научное обобщение стало фундаментом геохимии. Цифры Ф. Кларка и Г. Вашингтона для наиболее распространенных элементов мало изменились и сохранили свое значение и в настоящее время.

На рубеже XIX и XX столетий возникает геохимическое направление науки в России. Его развитие связано с именем выдающегося натуралиста, академика В.И. Вернадского (1863–1945), в то время профессора Московского университета. Как отмечал В.И. Вернадский, «представление о геохимии как науке об истории земных атомов возникло на фоне новой атомистики, новой химии и физики в тесной связи с тем представлением о минералогии, которое проводилось в Московском университете в 1890-1911 гг.». Исторический подход к изучению химических процессов земной коры на основании успехов атомистики явился оригинальной чертой развития геохимии в России.

Новая атомистика оказывает все возрастающее влияние на понимание истории химических элементов в природе. В первой трети XX в. наступает необычайно резкое расширение границ познания вещества. Атом для науки становится реальной осязаемой частицей определенных размеров, с известными физическими свойствами и особой структурой. Быстрый прогресс атомистики ознаменовался следующими открытиями: 1896 г. – открытие радиоактивности, 1897 г. – открытие электрона Дж.Дж. Томсоном, 1898 г. – открытие сильно радиоактивных элементов – радия и полония Пьером Кюри и Марией Кюри-Склодовской, 1911 г. – открытие атомного ядра Э. Резерфордом, создание первой модели атома.

В 1912 г. М. Лауэ совместно с В. Фридрихом и П. Книппингом открывают дифракцию рентгеновских лучей в кристаллах и экспериментально доказывают атомное строение кристаллического вещества. Последовавшие затем работы русского физика Ю.В. Вульфа и английских У.Г. и У.Л. Брэггов (1913) расшифровывают внутреннюю структуру простых кристаллов, а затем все более сложных. В 1913 г. установлен закон Мозли, в соответствии с которым химический порядковый номер элемента в таблице Д.И. Менделеева равен заряду атомного ядра. В том же году Н. Бор на основе квантовой теории разработал орбитальную модель атома. В 1925–1927 гг. Л. де Бройль, Э. Шредингер, В. Гейзенберг закладывают основы квантовой механики. В 1932 г. устанавливается нейтронно-протонная модель атомного ядра.

В создании современной геохимии на основе атомной теории ведущая роль принадлежит В.М. Гольдшмидту (1888-1947), В.И. Вернадскому и А.Е. Ферсману (1883-1945), которые наряду с Ф. Кларком по праву считаются классиками геохимии.

В.М. Гольдшмидт – один из представителей норвежской школы минералогов, связанной с именами **И.Г. Фогта** (1858–1932) и **В. Брегера** (1851–1940), использовал ионные радиусы для объяснения формы кристаллов и форм нахождения элементов в минералах. На основании данных о строении атомов и их нахождении в природных телах он в 1924 г. предложил стройную геохимическую классификацию элементов, получившую широкую известность.

В.М. Гольдшмидт сформулировал цели и задачи геохимии как науки о распределении химических элементов в пределах Земли. Он изучал распространение элементов в разных природных телах, включая метеориты, дал одну из первых сводок космического распространения элементов и их изотопов, разработал теорию дифференциации элементов в процессе магматической кристаллизации. Наиболее крупная сводная работа по геохимии В.М. Гольдшмидта вышла в уже 1954 г., после его смерти.

Исключительно глубокое содержание приобретает геохимия в работах В.И. Вернадского, которые относятся к началу XX века. Интенсивные темпы роста индустриализации страны резко повысили спрос на все виды минерального сырья, включая редкие и рассеянные элементы. Это объективно создавало благоприятные условия для развития геохимии в СССР, в том числе прикладной, направленной на поиск новых месторождений.

Работы В.И. Вернадского охватывают едва ли не все разделы геохимии, начиная от состава силикатов и заканчивая составом живых организмов и природных вод. На основе атомно-молекулярной теории В.И. Вернадский по-новому освещает геохимию алюминия, кремния, марганца и углерода, а также геохимию радиоактивных элементов. Благодаря работам ученого выясняется исключительно важная роль живого вещества – мощного концентратора космической энергии Солнца – в миграции химических элементов и в термодинамике нашей планеты в целом. В.И. Вернадский одним из первых всесторонне оценил значение радиоактивности для всех наук о Земле, показал ее тесную связь с геотермикой, геотектоникой, вековым изменением химического и изотопного состава нашей планеты. С деятельностью В.И. Вернадского связано начало дифференциации геохимической науки, начало новых направлений в науке о Земле – создание радиогеологии, или ядерной геологии, и биогеохимии.

Идеи В.И. Вернадского имели огромное значение для развития геохимии в России. Вокруг него сформировалась новая геохимическая школа с многочисленными учениками и последователями, из которых наиболее известными вскоре стали **А.Е. Ферсман**, **А.П. Виноградов** и многие другие.

А.Е. Ферсман (1883–1945) – один из основателей современной геохимии, в 1912 г прочел первый курс геохимии. С тех пор его внимание к вопросам

геохимии не ослабевало. После серии классических работ по геохимии России, полезным ископаемым и пегматитам в 1933–1939 гг. выходит его фундаментальный четырехтомный труд «Геохимия», в котором он дал ряд блестящих обобщений, всесторонне осветил проблему распространенности элементов, связав ее с последними достижениями астрофизики и атомной физики.

Многочисленные работы А.Е. Ферсмана посвящены изучению миграции химических элементов в земной коре в зависимости от строения их атомов и общих физико-химических свойств. Он выделил факторы миграции химических элементов и дал классификацию геохимических процессов. Разрабатывая геоэнергетическую теорию, Ферсман выявил последовательность выделения минералов из растворов и расплавов по мере понижения температуры в зависимости от величины энергии кристаллической решетки. С энергетических позиций он рассмотрел процессы миграции элементов в магматических, пегматитовых, гидротермальных и гипергенных процессах.

А.Е.Ферсман – основатель геохимических методов поисков полезных ископаемых, блестящий популяризатор новых идей в геохимии и организатор коллективных геохимических исследований. Он оставил после себя обширный круг учеников и последователей, из которых следует отметить: В.В. Щербину, углубившего наше понимание миграции элементов в зависимости от окислительно-восстановительных условий среды; А.А. Саукова (1902–1964), изучавшего геохимию ртути, разработавшего теоретические основы геохимических методов поисков полезных ископаемых и наметившего направление исторической геохимии; **К.А. Власова** (1905–1964), продолжившего изучение геохимии и минералогии пегматитов, организовавшего Институт геохимии, минералогии и кристаллохимии редких элементов; **Б.А. Гаврусевича** (1908–1965), изучавшего пегматиты Волыни и создавшего курс лекций по геохимии в Киевском университете.

Следует отметить, что в развитии геохимии приняли непосредственное участие те геологи, петрографы и почвоведы, которые при изучении формирования горных пород и почв неизбежно сталкивались с геохимическими вопросами.

Большое значение для развития геохимии имели работы **И. Фогта** (1858–1932) в Норвегии по внедрению основ физической химии в петрологию, **П. Ниггли** (1888–1953) в Швейцарии по эволюции химического состава минералов и горных пород в ходе магматической дифференциации. Как для петрографии, так и для геохимии принципиальное значение имели экспериментальные исследования **Н. Боуэна** (1887–1956) в Вашингтоне по равновесиям многокомпонентных силикатных систем.

П.Н. Чирвинскому принадлежит одна из первых попыток оценить средний химический состав Земли. Кроме того, он проводил петрографические и химические исследования метеоритов, которые и сейчас представляются значимыми для выяснения условий их образования.

Д.С. Коржинскому принадлежат оригинальные работы по физико-химическому анализу процессов минералообразования при метаморфических и метасоматических процессах.

Нельзя не отметить оригинальные исследования **Т. Барта** в Швеции, посвященные изучению геохимического круговорота элементов в верхних горизонтах планеты при формировании осадочных, метаморфических и магматических пород и их взаимных переходах. Барт развил идеи **И.Д. Лукашевича** (1863–1928) и **Ч. Ван-Хайза** (1857–1918) о большом круговороте вещества земной коры в разных термодинамических условиях.

В развитии геохимии осадкообразования непосредственное участие принимали многие геологи и литологи. В этом отношении следует отметить работы **Л.В. Пустовалова**, утвердившего понятие об осадочных геохимических фациях, **Н.М. Страхова** по общей теории литогенеза, в которой вопросы распределения ряда элементов в осадочных породах рассмотрены весьма подробно, **В. Крамбейна** и **Р. Гареллса** по анализу физико-химических условий седиментации в водоемах и минеральных равновесий в зоне гипергенеза.

Почвовед **Б.Б. Полюнов** (1877–1952) разработал учение о коре выветривания и положил начало новому направлению в науке – геохимии природных ландшафтов, которое в дальнейшем стало успешно развиваться благодаря трудам **В.А. Ковды**, **А.И. Перельмана**, **М.А. Глазовской**.

В развитии геохимии в СССР большую роль сыграли исследования **В.Г. Хлопина**, **Э.К. Герлинга**, **В. В. Чердынцева** по геохимии радиоактивных и радиогенных изотопов, а также обобщающие труды **В.И. Лебедева** по энергетическому анализу геохимических процессов и **А.А. Беуса** по геохимии магматических процессов и распределению элементов в литосфере.

И, наконец, следует назвать **А.А. Саукова**, **В.В. Щербину**, **А.И. Тугаринова**, **Г.В. Войткевича** и **В.В. Закруткина**, **В.Ф. Барабанова**, **А.И. Перельмана**, авторов учебников по курсу «Геохимия», по которым уже несколько десятилетий обучаются студенты в российских вузах.

Поскольку в нашем университете мы готовим, в первую очередь, специалистов по геохимии метаморфических комплексов, нельзя не упомянуть имен таких геохимиков, как **П. Лападю-Арг** с его известной работой «О существовании в природе химического привноса в некоторых сериях кристаллических сланцев» (1950 г.) и целой плеяды российских геологов-

геохимиков, исследователей докембрия, посвятивших многие годы изучению проблем геохимической реконструкции метаморфических пород – **О.М. Розена, А.Н. Неелова, В.И. Фельдмана.** В этой связи авторы могут сослаться и на собственные работы в данной области.

ГЛАВА 4. СТРОЕНИЕ АТОМОВ И ХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ. ИЗОМОРФИЗМ

В настоящем разделе мы остановимся на некоторых вопросах, известных из курса «Химия» средней школы. Без этих знаний глубокое понимание основ геохимии представляется авторам невозможным.

Итак, если упростить для наглядности реальную картину строения атома, можно представить, что он состоит из ядра и электронов, вращающихся вокруг него по орбитам и образующих шаровое или более сложно устроенное электронное облако. Число электронов в нейтральном атоме равно числу протонов в ядре и варьирует от 1 до 92 (у трансурановых элементов до 103).

Положение электрона в структуре атома определяется совокупностью квантовых чисел n , l , m_l , m_s . Они характеризуют величину, форму и наклон электронных орбит, а также направление собственного вращения электрона – *спин*.

n – *главное квантовое число*, которое характеризует энергию электрона и выражается натуральными числами 1, 2, 3, 4, 5, 6 или 7. Число n означает, к какой из возможных электронных оболочек принадлежит электрон. Вариации n от 1 до 7 указывают на то, что в атомах может быть образовано до 7 электронных слоев, обозначаемых обычно буквами K , L , M , N , O , P и Q .

l – *второе квантовое число*, характеризующее орбитальный момент количества движения электрона. При главном квантовом числе n оно может принимать значения $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$, то есть от 0 до 6. Следовательно, в каждом слое может быть до шести подгрупп электронов. В природных атомах число подгрупп электронов не всегда достигает теоретически возможного числа. Не реализуются значения $l = 4$ при $n = 5$, $l = 3, 4$ и 5 при $n = 6$ и все значения l при $n = 7$. Подгруппы электронов обычно обозначаются буквами s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$) и f ($l = 3$).

m_l – *третье квантовое число*, характеризующее магнитный момент, возникающий при движении электрона по орбите. Магнитное квантовое число m_l может иметь все значения в пределах орбитального числа l и еще отрицательные значения. Так, зависимость между l и m_l может быть представлена в следующем виде:

$$l = 0 \text{ (} s\text{-электроны)} \rightarrow m_l = 0$$

$$l = 1 \text{ (} p\text{-электроны)} \rightarrow m_l = -1, 0, +1$$

$$l = 2 \text{ (} d\text{-электроны)} \rightarrow m_l = -2, -1, 0, +1, +2$$

$$l = 3 \text{ (} f\text{-электроны)} \rightarrow m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$$

Это означает, что в данных подгруппах электроны распределяются по разному числу ячеек: в подгруппе s – в одной ячейке, в подгруппе p – в трех, в подгруппе d – в пяти и в подгруппе f – в семи.

m_s – четвертое квантовое число – спиновое число или спин, характеризует вращение электрона вокруг собственной оси, и, поскольку вращение может быть правосторонним и левосторонним, спин может иметь два значения: $+1/2h$ и $-1/2h$, где h – постоянная Планка.

Расположение электронов в атоме не носит произвольный характер, а подчиняется строго определенным закономерностям, которые выражены в правиле В. Паули: *в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа (n, l, m_l, m_s) были бы одинаковыми.*

Следовательно, в каждой ячейке может быть либо один электрон, называемый неспаренным или холостым, либо два со спинами разного знака, называемые спаренными.

Заполнение электронной оболочки вокруг ядра осуществляется по слоям в порядке от 1 (K) до 7 (Q). В каждом слое максимально возможное число электронов выражается формулой $N = 2n^2$, где n – номер слоя. При этом общее число электронов не может превышать 137. Последовательное заполнение каждого электронного слоя с прибавлением числа протонов в ядре соответствует определенному периоду в таблице Д.И. Менделеева. Внутри подгруппы s сначала появляется один неспаренный электрон, затем спаренный с ним, в других подгруппах заполнение ячеек идет по эмпирическому правилу Ф. Гундта (1927): *«электроны в пределах подгруппы распределяются так, чтобы суммарный спин-момент был максимальным».* Поэтому сначала в каждой ячейке появляется по одному электрону со спином одного знака, а затем начинается заполнение этих ячеек электронами с противоположно направленными спинами.

Заканчивая рассмотрение электронной оболочки атома, следует отметить, что масса и заряд электрона не сосредотачиваются в одной точке, а распределяются по всей орбите. При этом плотность электронного облака в разных точках орбиты зависит от расстояния до ядра для s -электронов и от расстояния и направления для p -, d - и f -электронов.

Все вышеизложенное находит свое отражение в систематике химических элементов, предложенной Д.И. Менделеевым и известной как периодический закон. В группе (т. е. по вертикали) все элементы имеют одинаковое строение внешней части электронной оболочки, отличаясь общим количеством электронов и наличием или отсутствием во внутренней части оболочки заполненных d -или f -подгрупп.

Подгруппы, в которые входят элементы и малых, и больших периодов, называются главными, а подгруппы, состоящие только из элементов больших периодов – побочными. У атомов главных подгрупп число электронов в наружном электронном слое совпадает с номером группы. В периодической системе имеются участки, занимаемые элементами, атомы которых строятся путем прибавления электронов не во внешнем, а во внутреннем слое. Это обусловлено тем, что, к примеру, электроны *d*-слоя связаны с ядром менее прочно, чем электроны последующего слоя, и заполнение ими *d*-слоя происходит только после его достройки. Аналогичная картина наблюдается и при заполнении *f*-слоя. Примеры строения некоторых атомов периодической системы приведены в табл.1.

Таблица 1

Строение атомов элементов четвертого периода

Поряд- ковый номер	Химический элемент		Распределение электронов по слоям			
			I	II	III	IV
19	Калий	K	2	8	8	1
20	Кальций	Ca	2	8	8	2
21	Скандий	Sc	2	8	8 + 1	2
22	Титан	Ti	2	8	8 + 2	2
23	Ванадий	V	2	8	8 + 3	2
24	Хром	Cr	2	8	8 + 5	1
25	Марганец	Mn	2	8	8 + 5	2
26	Железо	Fe	2	8	8 + 6	2
27	Кобальт	Co	2	8	8 + 7	2
28	Никель	Ni	2	8	8 + 8	2
29	Медь	Cu	2	8	18	1
30	Цинк	Zn	2	8	18	2

34	Селен	Se	2	8	18	6
35	Бром	Br	2	8	18	7
36	Криптон	Kr	2	8	18	8

Так, у элементов четвертого периода, идущих после кальция, у которого ячейки четвертого слоя заполнились *s*-электронами, вместо его достройки *p*-электронами, начинается заполнение *d*-электронами третьего слоя. И пока не

заполнены все d -ячейки (10 электронов) и общее число электронов не стало равным 18-ти, дальнейшей достройки четвертого электронного p -слоя не происходит. Таким образом, период вместо восьми элементов содержит 18 и вместо инертного газа с 8-электронной внешней оболочкой под аргоном образуется железо, у которого во внешней оболочке всего два электрона. Это же явление наблюдается и в пятом периоде. В шестом и седьмом периодах, в которых соответствующие ячейки четвертого и пятого слоев начинают заполняться f -электронами, число элементов возрастает до 32-х (для шестого периода).

В структуре минералов атомы соединяются при помощи связей различного типа. Различают четыре крайних типа связи – ионную, ковалентную, металлическую и ван-дер-ваальсовую.

Ионная связь представляет собой такой тип связи, при котором происходит перераспределение электронов между элементами. Атом, присоединяющий к себе электроны, называется анионом, атом, который отдает их – катионом. Энергия, необходимая для отрыва электрона от нейтрального атома называется *потенциалом ионизации*.

Максимальные потенциалы ионизации первого (внешнего) слоя имеют атомы благородных газов He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, то есть эти элементы имеют самую прочную электронную оболочку. Именно поэтому данные газы максимально инертны.

Электроотрицательность или *сродство атома к электрону* означает энергию, которая затрачивается на приобретение нейтральным атомом числа электронов сверх положенной ему электронной конфигурации. Или, как определил Л. Полинг, электроотрицательность – способность атома в молекуле притягивать к себе электроны.

Ковалентная связь не сопровождается созданием ионов, т. е. отдачей или приобретением электронов. Этот тип связи осуществляется, когда взаимодействующие атомы имеют холостые электроны с противоположно ориентированными спинами. При этом электроны спариваются и получают возможность одновременно находиться в поле одного и другого атомов. Ковалентная связь характерна для соединений атомов одного и того же элемента.

Например, у Cl внешняя оболочка имеет строение, сходное с оболочкой Ar, но содержит неспаренный внешний электрон. Если соединить атомы Cl с разнонаправленными электронными спинами, образуется ковалентное соединение хлора, в котором внешняя оболочка дополняется электронами до конфигурации, подобной благородным газам. Способность атомов к образованию связей такого типа называется *ковалентностью*.

Металлическая связь заключается в том, что атомы металла для соединения используют свои собственные электроны. Атом отдает часть электронов, становясь положительно заряженным ионом – «атомным островом». Отданные электроны при этом не присоединяются к какому-либо атому, а становятся общими и принадлежат одновременно всем ионам. Соединение в этом случае представляет собой совокупность «атомных островов», между которыми свободно перемещаются электроны в виде электронного газа. Металлическая связь не имеет направленности, каждый атом стремится окружить себя максимальным количеством соседей. Поэтому в типично металлических кристаллах получается плотнейшая упаковка – либо кубическая, либо гексагональная.

В *ван-дер-ваальсовых связях* действуют три рода сил, имеющих в общем одну и ту же природу, – *дипольные, индукционные и дисперсионные*. Дипольные силы проявляются тогда, когда молекулы поляризованы и имеют определенный дипольный момент. При сближении они определенным образом ориентируются в пространстве, одноименно заряженные концы отталкиваются, а разноименные концы диполей притягиваются. Такое дипольное взаимодействие молекул называется *ориентационным*.

При сближении полярных и неполярных молекул постоянный диполь одной молекулы индукционно вызывает временный диполь у соседней неполярной молекулы. В результате возникают силы взаимного притяжения (*индукционный эффект*). Они невелики, но играют значительную роль при взаимодействии сильно полярной молекулы с неполярной, но обладающей склонностью к поляризации молекулой.

При вращении электронов вокруг атома и колебательных движениях ядер возникают мгновенная поляризация зарядов и мгновенные диполи, которые взаимно притягиваются. Этот характер межатомной связи относится к дисперсионному взаимодействию. Силы, обуславливающие это взаимодействие, называются *дисперсионными*. Они действуют между полярными и неполярными молекулами, а также между атомами инертных газов и неполярными молекулами.

Необходимо отметить, что между отдельными видами связи существуют переходы, и подавляющее число химических соединений, представляющих интерес для геохимии, являются соединениями с *промежуточными* видами связи.

В заключение следует упомянуть и о *смешанной* (координационной) связи в комплексных соединениях, которая может иметь в значительной степени ковалентный или ионный характер.

Свойства атомов образовывать те или иные типы соединений могут быть объяснены их электронным строением, а именно размерами атомов и ионов в сочетании с валентностью элементов.

Атомные радиусы – числа, получаемые при измерении расстояний между центрами атомов в кристаллической структуре для соединений с ковалентной или металлической связью. В полиморфных модификациях величины атомных радиусов варьируют. Например, для углерода в алмазе, кубическая сингония, межатомные расстояния равны 1.54 \AA , для гексагонального углерода – графита – 1.42 \AA . Соответственно, атомный радиус будет равен или 0.77 , или 0.71 \AA .

Атомные радиусы элементов, у которых имеются *s*- и *p*-электроны, закономерно возрастают в каждой группе периодической системы в направлении сверху вниз, т. е. при увеличении числа электронных слоев в атоме. В пределах каждого периода слева направо, т. е. при возрастании числа электронов в слое, атомные радиусы уменьшаются. По мере заполнения всех внешних подгрупп электронов у атомов благородных газов радиус резко возрастает, поскольку в структуре этих элементов атомы соединены лишь остаточной (молекулярной) связью. Атомные радиусы элементов, содержащих *d*-электроны, в начале ряда уменьшаются, но затем, по мере увеличения количества электронов, начинают возрастать. У атомов, содержащих *f*-электроны, в пределах ряда наблюдается несколько отклонений от общей тенденции на фоне небольшого сокращения радиуса.

Ионные радиусы – это радиусы атомов, находящихся в состоянии ионной связи. Размер иона изменяется в зависимости от внешних условий и влияния соседних элементов, входящих в структуру минерала. Например, NH_4^+ и Cl^- образуют соединение, кристаллизующееся при температуре выше 184.3° в кубической структуре, где у каждого атома несколько соседей, а при более низкой температуре образуют минерал нашатырь кубической сингонии, имеющий восемь соседних элементов. В первом случае расстояние между ионами 3.27 \AA , во втором – 3.35 \AA . Радиус иона зависит, прежде всего, от его валентности. При возрастании положительной валентности ионный радиус уменьшается по сравнению с атомным радиусом, а при отрицательной валентности – возрастает. Поэтому размер катионов в общем случае меньше, чем размер анионов.

В пределах периодической системы в каждом периоде слева направо радиус катионов при их валентности, отвечающей номеру группы, т. е. возрастающей от элемента к элементу на единицу, резко уменьшается из-за

увеличения притяжения ядра. Радиус анионов меняется незначительно. У элементов, содержащих *s*-, *p*- и *d*-электроны, в первых периодах радиус ионов немного сокращается, далее – несколько возрастает. У элементов, образующихся за счет прибавления *f*-электронов, радиусы ионов постепенно уменьшаются во всем ряду. Для лантаноидов это явление получило название «лантаноидного сжатия», для актиноидов – «актиноидного сжатия». В вертикальных группах ионные радиусы возрастают сверху вниз, также как и атомные.

Сочетание перечисленных закономерностей создает еще одну тенденцию – близость величин ионных радиусов по направлению диагонали, проходящей слева сверху направо вниз в таблице Менделеева. Это направление предопределяет возможность изоморфных замещений. Данный факт впервые в 1931 году отметил А.Е. Ферсман.

Изоморфизм - это явление взаимозамещения атомов или ионов в кристаллической решетке минерала. При этом инородный ион должен отвечать определенным требованиям: обладать приблизительно теми же размерами, что и замещаемый им элемент, а также одинаковой с ним валентностью и иметь сходные свойства поляризации. Такой изоморфизм называется изовалентным. К нему можно отнести широко известные замещения циркония гафнием, молибдена рением, калия рубидием, алюминия галлием и т. д. Благодаря близости ионных радиусов гафний, рубидий, рений, галлий, будучи редкими элементами, практически полностью поглощаются минералами своих более распространенных элементов-хозяев. Их собственные минералы неизвестны.

Более сложной формой изоморфизма является *гетеровалентный изоморфизм*, при котором замещающие друг друга атомы, имеющие одинаковые размеры, обладают различной валентностью. Правило электростатической нейтральности, т. е. сохранения нейтрального заряда соединения, может быть соблюдено благодаря компенсации валентности другим ионом. Например, в плагиоклазах $\text{Ca}^{+2} + \text{Al}^{+3}$ (суммарная валентность равна пяти) $\rightarrow \text{Na}^{+} + \text{Si}^{4+}$ (суммарная валентность также равна пяти).

Широко распространены взаимные замещения элементов, мало отличающихся по размерам атомов. Например, замещение магния и железа никелем и кобальтом в оливинах, кремния германием в силикатах и т. д.

А.Е. Ферсман ввел понятие «полярного изоморфизма», суть которого заключается в следующем: ион меньшего размера легче замещает ион большего размера (а не наоборот), ионы с более высоким зарядом предпочтительно замещают ионы с более низким зарядом ($\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^{+}$ и т. д.). Эти явления

Ферсман объяснил энергетической «выгодностью» одностороннего (направленного) изоморфизма. Им были предложены два ряда элементов, в которых изоморфизм может идти по вертикали лишь снизу вверх, т. е. Ba может замещать K, но не наоборот, Sc может замещать Fe, но не наоборот и т. д.:

K	Fe	Ca	Ce	K	Ti	TR	Ca	Ti	Sc	Mg
Ba	Sc	U	Th	Pb	Nb	Th	Y	Ta	Zr	(Hf) Sc

Отметим, что в данном правиле имеются исключения.

Кроме изоморфизма известно явление *полиморфизма*, которое заключается в том, что одно и то же по химическому составу вещество при кристаллизации в разных условиях (при разных P и T) образует различные минеральные модификации. Примеры: графит и алмаз, кварц – тридимит – кристобалит – коэсит – стишовит.

Интересен также *эффект автолизаии*, или очистки минерала от примесей при его неоднократной перекристаллизации.

Разделение изоморфных примесей происходит в коре выветривания, куда попадают минералы, сформированные на больших глубинах. В обстановке избытка кислорода и влаги элементы повышают валентность, проходя все стадии окисления. Например, четырехвалентный уран превращается в шестивалентный и, являясь в такой форме хорошо растворимым, выносится из разрушающихся пород поверхностными водами. В то же время четырехвалентный торий, с которым уран очень близок по поведению в глубинных процессах, остается в россыпях, так как не меняет свою валентность.

ГЛАВА 5. ИЗОТОПЫ. ГЕОХРОНОЛОГИЯ И ИЗОТОПНАЯ ГЕОХИМИЯ

Различные атомы известных химических элементов по своему составу характеризуются определенным сочетанием ядерных частиц или нуклонов, для которых общеприняты обозначения Z , N , A . Ядра сложены элементарными частицами – протонами и нейтронами. Структура атомных ядер остается одной из сложнейших проблем современной физики.

Существует несколько моделей атомных ядер. Довольно широко используется *оболочечная модель*, согласно которой ядро является системой, сложенной из нуклонных оболочек, которые по аналогии с электронными оболочками атома могут быть заполненными и незаполненными. Ядра с заполненными оболочками обладают устойчивой структурой, и это проявляется в некоторых их свойствах. Числа нейтронов или протонов, отвечающие заполненным ядерным оболочкам, получили название *магических*

чисел. Сейчас принимаются следующие магические числа: 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126, 152. У ядер с магическим числом наблюдается скачкообразное изменение свойств, в частности энергии связи нуклонов. Наиболее устойчивы дважды магические ядра, содержащие магическое число и протонов, и нейтронов (изотоп свинца ^{208}Pb). В земной коре элементы с магическими ядрами обладают относительно высокими кларками (исключая гелий).

Число Z – это порядковый номер элемента в периодической системе. Оно равно числу протонов в ядре или же числу орбитальных электронов у нейтрального атома.

N – число нейтронов в ядре, изменяется от 1 (нейтрон) до > 150 (изотопы трансурановых элементов).

A – полное число нуклонов в ядре. Называется массовым числом. Очевидно, что между величинами A , N и Z существуют простые соотношения:

$$A = Z + N$$

$$N = A - Z$$

$$Z = A - N$$

Разность $N - Z$ представляет избыток нейтронов.

Атомы данного элемента с одинаковым числом протонов в ядре Z , занимающие, одну и ту же клетку в таблице Д.И. Менделеева, называются *изотопами*. Изотопы одного и того же элемента имеют разное число нейтронов N .

Атомы с одинаковым массовым числом A , но разными N и Z , называются *изобарами*.

Атомы с одинаковым N , но различным A и Z , называются *изотонами*. Атомы с одинаковым составом ядра могут находиться в различном энергетическом состоянии. В этом случае мы имеем дело с *изомерами*.

Помещая в формуле атомного ядра число протонов (Z) у символа элемента справа внизу и массовое число (A) слева вверху, можно изобразить стабильные изотопы Ca, например, $^{40,42,43,44,46}_{20}\text{Ca}$.

Из 340 изотопов (или ядерных видов) земной природы 273 относятся к стабильным, из которых очень небольшая часть обладает слабой радиоактивностью. Устойчивость атомных ядер в значительной степени зависит от соотношения протонов и нейтронов. Для элементов с устойчивыми ядрами (до Ca с $A = 40$) это соотношение равно единице (рис. 1). Массовые числа изотопов распределяются таким образом, что у легких изотопов $A = 2Z$. У элементов, ядра которых тяжелее кальция, число нейтронов начинает систематически превышать число протонов. По мере роста числа протонов для ослабления сил кулоновского отталкивания ядра вовлекают дополнительные нейтроны, число которых быстро растет и у Pb достигает 44. Начиная с $Z = 83$,

несмотря на дальнейшее увеличение числа нейтронов в ядрах, все они становятся неустойчивыми, радиоактивными.

При делении массового числа на четыре получаются четыре типа изотопов. Если массовое число делится без остатка – $4n$, с остатком – $4n + 1$, $4n + 2$, $4n + 3$. Изотопы типа $4n$ значительно преобладают в земной коре и метеоритах над остальными типами изотопов.

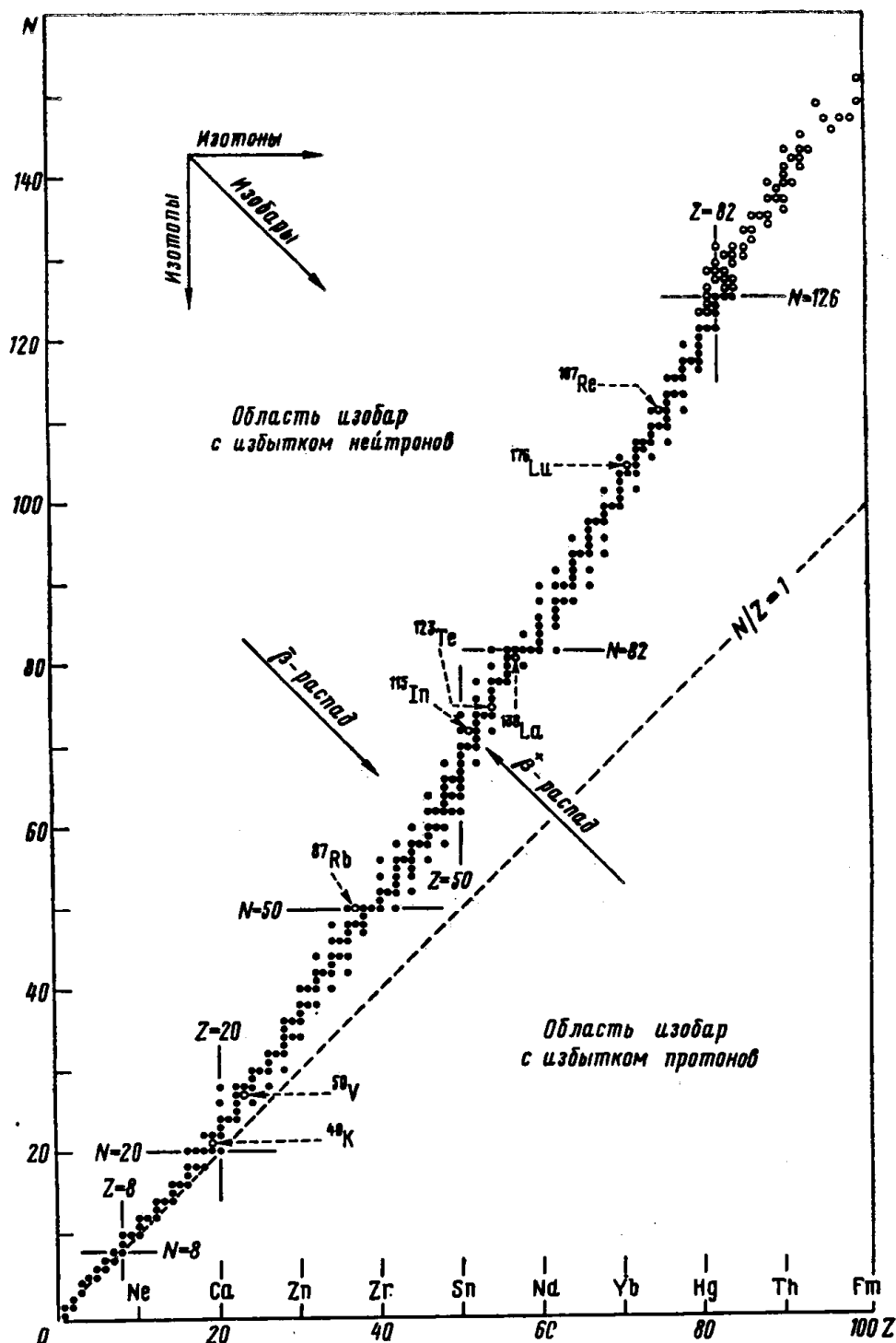


Рис.1. Нейтронно-протонная диаграмма (по Г.В. Войткевичу и В.В. Закруткину, 1976).

Обозначены ядра с магическими значениями Z и N
(темные кружки – стабильные изотопы, светлые – радиоактивные)

В настоящее время систематика изотопов базируется на принципе четности нейтронов и протонов. По этому признаку все изотопы могут быть разделены на четыре типа в зависимости от содержания в них четного или нечетного числа протонов и нейтронов: *четно-четные* (Z и N оба четные), *четно-нечетные* (Z четное, N нечетное), *нечетно-четные* (Z нечетное, N четное) и *нечетно-нечетные* (Z и N оба нечетные).

В природе преобладают изотопы с четным числом и протонов, и нейтронов – четно-четные, их 166. Действительно, из восьми наиболее распространенных элементов литосферы пять сложены преимущественно изотопами этого типа: O, Mg, Si, Ca, Fe.

Нечетно-четные изотопы занимают второе место по распространению (47 изотопов). К ним относятся изотопы трех важнейших элементов литосферы – Na, Al, K – с соответствующим относительным распространением. Третье место по распространению занимают четно-нечетные изотопы (55 изотопов), хотя их число несколько превышает число нечетно-четных.

Число изотопов невелико у легких элементов и увеличивается у элементов середины периодической системы, достигая максимума у олова ($Z = 50$) – 10 изотопов.

Существует несколько важных закономерностей распространения изотопов (сразу оговоримся, что из данных закономерностей существуют исключения). У легких элементов с четным значением Z более распространены самые легкие изотопы, преобладает изотоп с минимальным значением N . У средних и тяжелых элементов (с $Z > 32$) характерно повышенное распространение тяжелых стабильных изотопов, самые легкие изотопы встречаются в незначительном количестве, среди тяжелых обычно отсутствует резко доминирующий изотоп, наиболее обильный изотоп составляет 60 % и наиболее распространены средние и тяжелые изотопы.

У элементов с нечетным значением Z число стабильных изотопов не превышает двух. Исключением не является и нечетный калий, состоящий из трех изотопов. Средний изотоп ^{40}K радиоактивный.

У двух изотопных нечетных элементов преобладает изотоп с четным N . Изотоп с нечетным N значительно менее распространен. Единственное исключение представляет изотоп азота, имеющий семь нейтронов и относительное распространение 99,63 %.

Изотопный анализ пород построен на исследовании различных изотопных систем и измерении содержания в них того или иного изотопа. *Изотопная геология* – самостоятельный, очень важный раздел геологии и геохимии. Та краткая информация, которую дается в курсе лекций по общей геохимии,

может рассматриваться лишь как введение в изотопную геологию и геохронологию. Прежде чем осветить наиболее часто используемые в изотопной геохимии и геохронологии методы, следует вспомнить несколько важных определений:

Так, говоря об *альфа-частице*, мы подразумеваем частицу, которая состоит из двух нейтронов и двух протонов. Таким образом, если материнский нуклид характеризуется числами Z , N и A , то в дочернем нуклиде мы будем иметь $Z - 2$, $N - 2$ и, следовательно, $A_1 = (Z - 2) + (N - 2) = A - 4$. В результате такого распада, как будет более подробно описано далее, из $^{147}\text{Sm}_{62}$ образуется стабильный изотоп неодима $^{143}\text{Nd}_{60}$, у которого заряд (Z) больше на два, а массовое число – на четыре.

Электронный захват – это реакция взаимодействия орбитального электрона и протона ядра, при котором образуется нейтрон и нейтрино. Таким образом, количество протонов (Z) уменьшается на единицу, а количество нейтронов (N) увеличивается на единицу и число A остается без изменения (как в случае преобразования, например, $^{40}\text{K}_{19}$ в $^{40}\text{Ar}_{18}$).

Бета-распад – это превращение нейтрона в протон и электрон с последующим выбрасыванием электрона из ядра. Таким образом, при бета-распаде количество нейтронов уменьшается на единицу, а количество протонов возрастает на единицу. Следовательно, порядковый номер дочернего изотопа (Z) возрастает на единицу, а массовое число (A) остается без изменения (например, $^{40}\text{K}_{19}$ преобразуется в $^{40}\text{Ca}_{20}$).

Ограничимся этими общими сведениями и перейдем к краткому описанию методов определения абсолютного возраста пород и минералов.

5.1. Rb-Sr МЕТОД

Рубидий ($Z = 37$)— щелочной металл, принадлежащий к группе IA, которая включает литий, натрий, рубидий, цезий и франций. Его ионный радиус (1,48 Å) весьма близок к ионному радиусу калия (1,33 Å), что позволяет рубидию замещать калий во всех калийсодержащих минералах. Рубидий является рассеянным элементом, который не образует своих собственных минералов. Он содержится в легко определяемых количествах в обычных калийсодержащих минералах, таких, как слюды (мусковит, биотит, флогопит и лепидолит), K-полевой шпат (ортоклаз и микроклин), некоторые глинистые минералы и минералы эвапоритов, например сильвин и карналлит.

Рубидий имеет два природных изотопа – ^{85}Rb и ^{87}Rb с распространенностью 72,2 % и 27,8 % соответственно. ^{87}Rb радиоактивен

и распадается с образованием стабильного ^{87}Sr путем испускания отрицательной бета-частицы.

Стронций ($Z = 38$) – член группы щелочноземельных элементов ПА, которая состоит из бериллия, магния, кальция, стронция, бария и радия. Его ионный радиус ($1,13 \text{ \AA}$) несколько больше, чем у кальция ($0,99 \text{ \AA}$), который он может замещать во многих минералах. Таким образом, стронций также является рассеянным элементом и входит в состав кальцийсодержащих минералов, таких, как плагиоклаз, апатит и карбонаты кальция, в особенности арагонит.

Способность стронция замещать кальций несколько ограничивается тем, что ионы стронция в кристаллической решетке занимают места преимущественно с восьмерной координацией, тогда как ионы кальция вследствие их меньшего размера могут располагаться как в шестерной, так и в восьмерной координации. Кроме того, ионы стронция могут быть захвачены вместо ионов калия калиевым полевым шпатом, но замещение K^{+1} на Sr^{+2} для сохранения электрической нейтральности должно сопровождаться замещением Si^{+4} на Al^{+3} .

Стронций имеет четыре стабильных изотопа (^{88}Sr , ^{87}Sr , ^{86}Sr и ^{84}Sr). Их распространенность составляет соответственно около 82.53, 7.04, 9.87 и 0.56 %. Распространенность изотопов стронция варьирует в связи с образованием радиогенного ^{87}Sr за счет распада природного ^{87}Rb . По этой причине точный изотопный состав стронция в породе или минерале, который содержат рубидий, зависит от возраста и отношения Rb/Sr в этой породе или минерале.

В ходе фракционной кристаллизации магмы стронций имеет тенденцию концентрироваться в плагиоклазе, тогда как рубидий остается в жидкой фазе. Вследствие этого в ходе прогрессивной кристаллизации отношение Rb/Sr в остаточной магме может постепенно возрастать. Таким образом, серии дифференцированных магматических пород имеют тенденцию к повышению отношения Rb/Sr с увеличением степени дифференциации. Наивысшие значения этого отношения, достигающие 10 и более, наблюдаются в дифференциатах последних стадий, включая пегматиты.

В основе $\text{Rb}-\text{Sr}$ метода лежит β -распад ^{87}Rb , который превращается в ^{87}Sr с периодом полураспада $48,8 \cdot 10^9$ лет. Этот период соответствует рекомендованной Международной подкомиссией по геохронологии константе распада $1,42 \cdot 10^{-11} \text{ год}^{-1}$. В последние годы употреблялись и другие константы распада.

Из всех методов определения возраста минералов и пород $\text{Rb}-\text{Sr}$ метод наиболее тесно связан с петрологией и геохимией. Рубидий и стронций относятся к редким элементам, и рубидий никогда не образует

самостоятельных минералов. Химические свойства Rb и Sr сходны со свойствами K и Ca, поэтому поведение Rb и Sr до некоторой степени сопоставимо с поведением K и Ca. Это существенно, к примеру, для наиболее часто датируемых Rb-Sr методом гранитов, для которых K и Ca являются характерными компонентами породы или целой группы пород.

Помимо этого, ценная информация может быть получена и из многочисленных анализов Rb и Sr, находящихся в отдельных минералах. Особый интерес с петрологической точки зрения представляет процесс перераспределения Rb и Sr в ходе метаморфизма.

Радиоогенный стронций, вынесенный из биотита, обычно не покидает породу, а преимущественно концентрируется в богатых кальцием минералах, таких, как апатит или плагиоклаз. Миграцию этого «меченого» стронция в пределах породы можно проследить путем масс-спектрометрического анализа стронция.

Rb-Sr метод достаточно разносторонний. При использовании валовых проб пород и отдельных минералов в качестве датируемого материала он может быть применен для определения времени образования магматических пород, метаморфизма, осадконакопления, а также кристаллизации минералов на различных этапах охлаждения.

Преимущество Rb-Sr метода перед U-Pb методом, который будет рассмотрен ниже, заключается в том, что в нем используются главные породообразующие минералы, такие, как слюда и полевые шпаты, которые определяют историю породы. При U-Pb датировании генерации цирконов из какой-либо породы можно получить достоверные результаты, однако возникает вопрос, отражают ли эти значения возраст самой породы или они относятся к обломочным, т. е. унаследованным цирконам, и соответствуют более древнему возрасту по сравнению с моментом образования породы. Перед K-Ar методом, который мы рассмотрим позже, Rb-Sr метод имеет преимущество в том, что он теснее связан с геохимией пород. Если аргон выносится из слюды, то его сохранность в породе контролируют случайные факторы, такие, как наличие близлежащих трещин и зон разломов.

Применение Rb-Sr метода ограничивается двумя факторами:

1. Большим периодом полураспада ^{87}Rb , который составляет $48,8 \cdot 10^9$ лет.
2. Тем, что обычный стронций содержит около 7 % ^{87}Sr .

Из-за большого периода полураспада ^{87}Rb в образцах, особенно молодых, накапливается очень малое количество $^{87}\text{Sr}_{\text{рад}}$. Эту малую добавку очень трудно измерить, если в пробе содержится большое количество обычного стронция. Поэтому для датирования пригодны только образцы с высокими значениями

отношения Rb/Sr, причем, чем древнее возраст, тем это значение должно быть больше.

Как отмечалось выше, ни один минерал или порода не содержат только рубидий без стронция, помимо $^{87}\text{Sr}_{\text{рад}}$ они включают обычный ^{87}Sr . Для определения доли радиогенного стронция из общего измеренного количества ^{87}Sr (суммы радиогенного и обычного) вычитают долю, внесенную обычным стронцием. При этом необходимо знать или ввести предполагаемое значение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ обычного стронция в конкретном образце.

Как правило, используют величину отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ либо в океанической воде, либо в мантии в зависимости от типа исследуемой породы. Если значение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в обычном стронции в каждом конкретном образце является предположительным, то создается некоторая неопределенность. Гораздо надежнее измерять изотопный состав обычного стронция. Это можно осуществить, если несколько образцов содержат обычный стронций с идентичным соотношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

При анализе нескольких проб, извлеченных из одного гранитного тела, можно вычислить как возраст, так и изотопный состав содержащегося в них обычного первичного стронция. Лучше всего это продемонстрировать графически, путем нанесения данных на Rb-Sr изохрону-диаграмму.

На Rb-Sr эволюционной диаграмме на ось абсцисс наносится значение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, а на ось ординат – $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ (рис. 2). Значение отношения $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ геохимически отвечает величине отношения Rb/Sr. Каждому образцу соответствует точка на диаграмме.

Первичный стронций, который представляет собой стронций без радиогенной добавки изотопа ^{87}Sr или соответствует стронцию в образце, не содержащем рубидия, определяется точкой пересечения прямой с осью ординат Sr_i . На этой диаграмме возраст анализируемой породы или минерала пропорционален углу наклона прямой линии A , соединяющей точку пробы A с точкой на оси ординат, отвечающей первичному Sr.

Данные, вычисленные по соотношению Rb и Sr, пересчитываются по следующей формуле: Возраст = $1 / \lambda \ln (1 + ^{87}\text{Sr}_{\text{рад}}/^{87}\text{Rb})$, где λ – константа распада ^{87}Rb . Это же выражение можно записать в виде: Возраст = $1 / \lambda \ln (1 + \text{tg } \alpha)$.

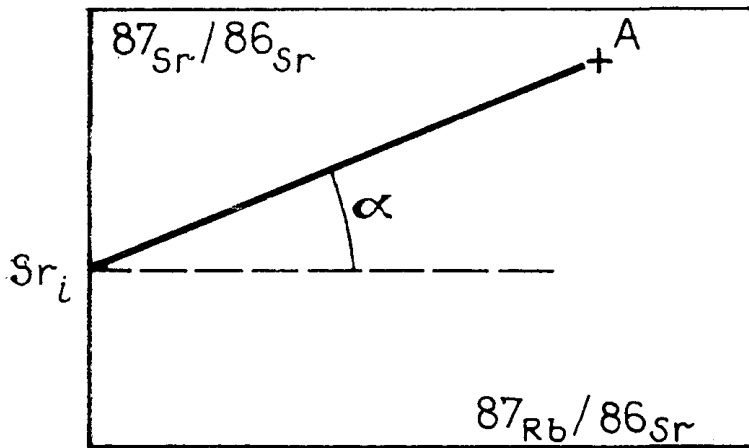


Рис. 2. Rb-Sr -эволюционная диаграмма.
A – положение точки проанализированного образца минерала или породы; *Sr* – первичное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

магматической дифференциации, обычно самые молодые из данной серии пород характеризуются наиболее высоким значением отношения Rb/Sr. Даже в пределах единого гранитного тела соотношение Rb и Sr может изменяться от места к месту, особенно от центральной части, как правило, обогащенной Sr, к периферии, где отмечается накопление рубидия. Однако изотопный состав стронция, который гомогенизировался в ходе формирования породы и миграции расплава, уже не может измениться под воздействием каких-либо химических процессов.

Таким образом, если бы существовала возможность проанализировать несколько образцов, извлеченных из одного гранитного тела вскоре после его кристаллизации, то все они содержали бы стронций с одинаковым изотопным составом, т. е. первичный стронций. На Rb-Sr эволюционной диаграмме эти образцы находились бы на прямой линии, параллельной абсциссе. С течением времени эта прямая будет разворачиваться вокруг точки первичного стронция – Sr_i (рис. 2).

При анализе Rb-Sr методом нескольких проб, извлеченных из одного гранитного тела, все соответствующие им точки на эволюционной диаграмме обычно укладываются на прямую линию. Значение первичного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ определяется точкой пересечения линии с ординатой, а возраст – наклоном линии равных возрастов – *изохроной*.

Изохроной называют прямую линию, отклонения от которой аналитических точек не превышают некоторых допустимых пределов. *Эрохрона* – это прямая линия, разброс точек относительно которой выходит за рамки допустимого предела.

Можно предположить, что в нулевой момент времени формирования гранита содержащийся в расплаве стронций был полностью перемешан и гомогенизирован. Последующая кристаллизация дала начало новому процессу фракционирования Rb и Sr. При этом Sr концентрировался в ранее кристаллизующихся, богатых кальцием гранитах или гранодиоритах. В гранодиорит-гранитной ассоциации, образовавшейся при

По **И.М. Горохову**, зависимость можно называть эрохроной в том случае, если дисперсия значительно превышает экспериментальную. Существует также вероятность получения ложной зависимости – *псевдохроны*. Поэтому необходимо исследовать зависимость $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} - 1/\text{Sr}$ и зависимость $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, при этом отсутствие корреляции – признак того, что зависимость не ложная.

Как уже указывалось, Rb-Sr системы в породах гораздо более устойчивы, чем в минералах. Изотопные системы пород значительно менее подвержены влиянию поздних метаморфических событий. Частичный обмен Sr между соседними минералами может иметь место при сравнительно низких температурах. Даже полный обмен Sr и гомогенизация его изотопов между различными минералами одной и той же породы требуют полного расплавления, но для переноса материала необходимо наличие каких-либо флюидов.

5.2. K-Ar МЕТОД

Принцип, положенный в основу традиционного K-Ar метода, весьма прост. Путем радиоактивного распада ^{40}K превращается в ^{40}Ar и, зная константы распада, можно достаточно точно измерить концентрацию материнского и дочернего изотопов в породах или минералах и вычислить их возраст.

Калий ($Z = 19$) является щелочным металлом и вместе с литием, натрием, рубидием и цезием располагается в группе IA периодической системы. Калий – один из восьми наиболее распространенных в земной коре химических элементов. Он является главным компонентом многих породообразующих минералов, таких, как слюды, полевые шпаты, фельдшпатоиды, глинистые минералы.

В основе K-Ar метода лежат следующие положения:

- 1) Измерение содержания ^{40}Ar в породах и минералах можно использовать как метод определения их возраста.
- 2) Весь избыточный ^{40}Ar в атмосфере связан с распадом ^{40}K , происходящего путем электронного захвата.

Теоретические основы K-Ar метода датирования были разработаны примерно к 1950 г., и с того времени K-Ar метод стал широко используемым методом определения возраста K-содержащих пород и минералов.

Калий имеет три природных изотопа, распространенность которых составляет: $^{39}\text{K} = 93,2581 \pm 0,0029 \%$, $^{40}\text{K} = 0,01167 \pm 0,00004 \%$ и $^{41}\text{K} = 6,7302 \pm 0,0029 \%$.

Изотопный состав аргона земной атмосферы составляет, соответственно, $^{40}\text{Ar} = 99,60\%$, $^{38}\text{Ar} = 0,063\%$ и $^{36}\text{Ar} = 0,337\%$. Отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295,5$.

Распад ^{40}K до стабильного ^{40}Ar происходит путем электронного захвата и эмиссии позитрона. 11 % атомов ^{40}K распадаются путем электронного распада до ядер ^{40}Ar , находящихся в возбужденном состоянии, которые переходят в основное состояние, испуская γ -излучение. Преимущественно же атомы ^{40}K путем β -распада переходят в состояние ^{40}Ca .

Процесс вычисления значения времени T по системе формул, учитывающих постоянные распада ^{40}K , количество ^{40}Ar и ^{40}K в породе, завершается получением значения T , соответствующего возрасту минерала, если выполнены следующие условия:

1. За время существования минерала не происходит потерь радиогенного ^{40}Ar , образовавшегося в результате распада ^{40}K .
2. Минерал становится закрытой системой относительно ^{40}Ar вскоре после своего образования.
3. ^{40}Ar не привносится в систему извне.
4. Введена поправка на ^{40}Ar , поступивший из атмосферы.
5. На протяжении своего существования минерал является закрытой системой относительно K.
6. Изотопный состав K не меняется в результате фракционирования или какого-либо другого процесса, кроме распада ^{40}K .
7. Постоянные распада ^{40}K достаточно точны, и на их значение не повлияли какие-либо процессы и условия среды, в которой находился минерал.
8. Концентрация ^{40}Ar и калия определена с достаточной точностью.

К сожалению, довольно часто в первую очередь для метаморфических пород, эти условия не соблюдаются. Обычно при K-Ar датировании предполагается, что весь первичный ^{40}Ar имеет атмосферное происхождение и что количество радиогенного ^{40}Ar можно вычислить путем вычитания количества атмосферного аргона (рассчитанного по атмосферному соотношению $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295,5$) из полного количества ^{40}Ar в образце. Если минералы содержат магматический или метаморфический аргон, рассчитанный K-Ar возраст окажется выше истинного возраста минералов. В таких случаях говорят, что минералы содержат избыточный ^{40}Ar .

Далее вычисление возраста проходит аналогично методике Rb-Sr. Для определения возраста часто используют K-Ar-изохроны. В этом случае результаты анализа наносятся на диаграмму с координатами $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ – $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$.

Тот факт, что точки различных образцов лежат на одной прямой, свидетельствует о том, что система в отношении этих изотопов была закрытой. Часто значение отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ превышает атмосферное. Это может означать, что не весь аргон, захваченный породой при кристаллизации, был атмосферным. Возможно, в образце имелись и продукты дегазации древних коровых и мантийных пород. Кроме того, разные минералы породы в момент своего образования могли иметь различные изотопные отношения в связи с неодинаковой степенью контаминации их атмосферным аргоном.

Изохронный К-Аг метод может быть использован, если соблюдается одно из двух условий:

- 1) все анализируемые минералы или породы первоначально захватили Аг с одинаковым изотопным составом;
- 2) минералы и породы настолько обогащены радиогенным ^{40}Ar , что различия в значениях первоначального отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ незначительны.

5.3. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ МЕТОД

В основе традиционного К-Аг метода датирования лежит предположение, что минерал в момент его образования не содержал аргон и что впоследствии весь радиогенный аргон, образовавшийся в минерале, количественно сохранился. При этом следует иметь в виду, что аргон частично может быть потерян за счет диффузии при температуре значительно более низкой, чем температура плавления минерала. Поэтому К-Аг возраст отражает время, прошедшее с того момента, когда минерал остыл настолько, что потери аргона за счет диффузии стали незначительными. Из-за ряда определенных обстоятельств в минералах может присутствовать избыточный радиогенный ^{40}Ar , что приводит к завышению значений возраста пород и минералов, определяемого К-Аг методом.

С помощью $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ метода датирования можно преодолеть некоторые затруднения, возникающие при определении возраста пород и минералов традиционным К-Аг методом. Дополнительные преимущества $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ метода состоят в том, что содержание калия и аргона определяется в одном и том же образце и что измерять нужно только величину изотопного отношения. Таким образом, отпадает необходимость определения абсолютных концентраций, и отсутствует неопределенность, связанная с неомогенностью образцов. Этот метод, следовательно, весьма удобен для датирования очень малых или редких образцов, таких, как метеориты или лунные породы и минералы.

Минусом $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ метода является то, что он мало пригоден для датировки тонкозернистых минералов, поскольку при подготовке их к анализу

возникают потери ^{39}Ar . Кроме того, аналитическая база при использовании данного метода очень сложна, так как, к примеру, определение возраста изотопа ^{39}Ar производится облучением образца тепловыми и быстрыми нейтронами в ядерном реакторе.

В принципе $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ метод является вариантом традиционного К-Аг метода. Он значительно расширил рамки применения К-Аг геохронологии, поскольку позволяет установить различие между:

- 1) образцами, которые потеряли часть $\text{Ar}_{\text{рад}}$ со времени первоначальной кристаллизации;
- 2) образцами, которые оставались закрытой системой по отношению к калию и аргону со времени первоначальной кристаллизации;
- 3) образцами, содержащими некоторое количество избыточного аргона со значением $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, отличным от атмосферного.

Теоретические основы этого метода и используемая аналитическая методика в целом те же, что и при традиционном К-Аг датировании. Главное отличие состоит в том, что при $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ геохронологии не требуется непосредственного анализа калия. Важным в этом методе является то, что количество К как бы незримо присутствует и рассчитывается как функция ^{39}Ar , образующегося из ^{39}K при нейтронной активации. Следовательно, для определения возраста пород или минералов необходимо только измерить значение отношения радиогенного $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, образующегося при нейтронной активации.

Результаты изохронного $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ датирования наносятся на диаграмму с координатами $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar} - ^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$. Классическая формула $t = 1 / \lambda \ln (1 + D / M)$ при этом несколько видоизменяется и приобретает вид $t = \tau \ln \{1 + J (^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}_k)\}$, где τ – средний период полураспада ^{40}K , $^{39}\text{Ar}_k$ – число атомов ^{39}Ar , образовавшихся из ^{39}K при облучении, J – параметр, вычисляемый непосредственно из измеренного значения отношения $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}_k$ в облученном стандарте путем подстановки известного значения К-Аг возраста этого стандарта в уравнение.

5.4. Sm-Nd МЕТОД

Самарий и неодим – редкоземельные элементы, встречающиеся во многих породообразующих силикатных, фосфатных и карбонатных минералах. Один из изотопов самария ^{147}Sm радиоактивен и распадается путем испускания альфа-частицы.

Хотя период полураспада ^{147}Sm очень велик ($T_{1/2} = 1,06 \cdot 10^{11}$ лет, $\lambda = 6,54 \cdot 10^{-12}$ год $^{-1}$), данная схема распада применима для датирования каменных метеоритов, земных и лунных пород. Кроме того, одновременное рассмотрение увеличения содержания радиогенных ^{143}Nd и ^{87}Sr дает возможность по-новому взглянуть на геохимическую эволюцию планетарных объектов и генезис магматических пород.

Неодим ($Z = 60$) и самарий ($Z = 62$) являются редкоземельными элементами группы IIIВ периодической системы наряду с иттрием и скандием. Редкоземельные элементы обычно образуют ионы с зарядом +3, ионный радиус которых уменьшается с увеличением атомного номера от 1,15 Å для лантана ($Z = 57$) до 0,93 Å для лютеция ($Z = 71$). Высокие концентрации РЗЭ встречаются в некоторых промышленно важных минералах, таких, как бастнезит CeFCO_3 , монацит CePO_4 и церит $(\text{Ca, Mg})_2(\text{Ce})_8(\text{SiO}_4)_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Как второстепенные элементы РЗЭ входят в состав обычных породообразующих минералов, в которых они замещают ионы главных элементов. Кроме того, они могут находиться во включениях апатита, циркона ортита и других акцессорных минералах. Принимая РЗЭ в свои кристаллические структуры, минералы проявляют значительную избирательность. Полевой шпат, биотит и апатит имеют тенденцию концентрировать легкие РЗЭ (группу Ce), тогда как пироксены, амфиболы и гранат обычно концентрируют более тяжелые РЗЭ (группу Gd). Такая избирательность породообразующих минералов по отношению к легким или тяжелым редким землям влияет на концентрации РЗЭ в породах, в состав которых входят эти минералы.

Неодим и самарий принадлежат к легким РЗЭ. Меньшая распространенность Sm по сравнению с Nd согласуется с общим уменьшением космической распространенности элементов по мере роста атомного номера. Значение атомного отношения Sm/Nd в Солнечной системе равно 0,31. Величина отношения концентраций Sm и Nd в земных породах и минералах варьирует незначительно – от 0,1 до 0,5, так как сходство химических свойств препятствует более существенному разделению Sm и Nd в ходе геологических процессов.

Концентрация как Sm, так и Nd в породообразующих силикатных минералах увеличивается в последовательности, в которой они кристаллизуются из магмы согласно реакционным сериям Боуэна. Наблюдается увеличение для серий, состоящих из оливина, пироксена (авгита), амфибола и биотита, и для полевых шпатов, изменяющихся по составу от плагиоклаза до К-полевого шпата.

Фосфаты апатит и монацит содержат высокие концентрации Sm и Nd, но отношения Sm/Nd несущественно отличаются от этих отношений в других породообразующих минералах. Величины отношения Sm/Nd в большинстве минералов изменяются от 0,37 (пироксен) до 0,15 (К-полевой шпат). Гранат характеризуется высоким значением отношения Sm/Nd, составляющим около 0,54.

Концентрация обоих элементов в магматических породах возрастает с увеличением степени дифференциации, но отношение Sm/Nd в них уменьшается, как показано на рис. 3. Различные виды осадочных пород имеют низкие значения Sm/Nd. Каменные метеориты различных типов имеют величину Sm/Nd около 0,32, хотя для богатых кальцием ахондритов характерны более высокие содержания Nd и Sm по сравнению с хондритами.

В ходе фракционной кристаллизации магмы Nd концентрируется в остаточных расплавах интенсивнее Sm, и типичные коровые породы имеют меньшие отношения Sm/Nd, чем породы, ведущие свое происхождение из верхней мантии, такие, как океанические толеиты. Подобное наблюдается и при выплавлении силикатных пород из мантийного или корового субстрата.

Определение возраста Sm-Nd методом обычно выполняется путем анализа выделенных минералов или когенетичных серий пород, в которых величины отношения Sm/Nd варьируют достаточно для того, чтобы дать реальное значение наклона изохроны в координатах отношений $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и $^{146}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$.

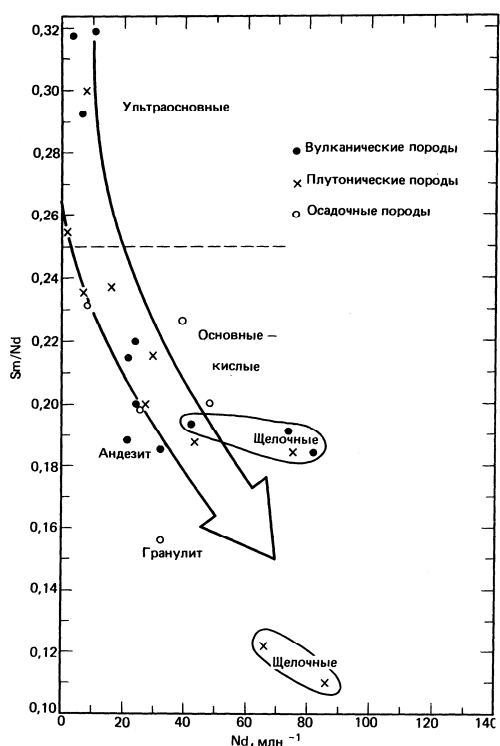


Рис. 3. Зависимость отношений Sm/Nd в земных породах от концентрации в них Nd (по Г.Фору, 1989)

Sm-Nd изохроны построены по тем же самым принципам, что и обсуждавшиеся выше K-Ar и Rb-Sr изохроны.

Sm-Nd метод лучше всего подходит для датирования основных и ультраосновных пород, тогда как Rb-Sr метод более пригоден для датирования магматических пород кислого и среднего состава, которые обогащены рубидием и обеднены стронцием.

Кроме того, РЗЭ, в отличие от щелочных и щелочноземельных элементов, являются менее мобильными при региональном метаморфизме, гидротермальных

изменениях и химическом выветривании.

Поэтому породы могут быть надежно датированы Sm-Nd методом, даже если они приобрели или потеряли Rb и Sr.

Таким образом, Sm-Nd метод может быть использован для определения возраста пород, для датирования которых Rb-Sr метод не пригоден либо из-за низких значений Rb/Sr, либо из-за того, что они не оставались замкнутыми системами по отношению к Rb или Sr.

Кроме изохронного определения возраста пород и минералов достаточно часто в литературе можно встретить данные об использовании Sm-Nd метода для определения модельного возраста пород. В этом случае вычисления строятся на основе данных об изотопном составе одной пробы и дают информацию о максимальном возрасте протолита данной породы.

Некоторые авторы придают результатам этого метода большое значение. Тем не менее, правильнее было бы относиться к результатам подобных измерений с достаточной степенью осторожности в случае отсутствия надежного контроля, основанного на данных, полученных другими методами.

Изотопная эволюция Nd в Земле описана в терминах модели, называемой CHUR (chondritic uniform reservoir – однородный хондритовый резервуар). Эта модель предполагает, что земной Nd эволюционировал в однородном резервуаре, отношение Sm/Nd в котором равно данному отношению в хондритовых метеоритах. Современное значение $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в этом резервуаре составляет 0,512638, $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,7219$, а отношение $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ равно 0,1967. Эта информация позволяет нам вычислить значение отношения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в CHUR в любой другой момент времени t в прошлом с помощью уравнения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i + ^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Sm} (e^{\lambda t} - 1)$.

Изотопная эволюция Nd в Земле, согласно модели CHUR, представлена на рис.4. Отметим, что отношение Sm/Nd в CHUR ниже, чем в солнечной туманности, и что возраст Земли принят равным 4,6 млрд. лет, а не 4,5 млрд. лет. Г.Фор использовал в данном случае более древнее значение для того, чтобы не входить в противоречие с данными других авторов об эволюции Nd.

Частичное плавление CHUR порождает магмы, имеющие более низкие величины Sm/Nd. Из рис. 4 видно, что магматические породы, образующиеся из этой магмы, в настоящее время имеют более низкие значения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, чем CHUR. Твердые фазы, которые остаются после удаления магмы, соответственно имеют более высокие в сравнении с хондритовым резервуаром значения Sm/Nd.

Различия отношений Sm/Nd в частичных выплавках и остаточных твердых фазах, показанные на рис. 4, согласуются с геохимическими свойствами Sm

и Nd. Отметим, однако, что поведение обоих этих элементов явно отличается от поведения Rb и Sr.

Части хондритового резервуара, не затронутые процессами магмообразования, содержат Nd, изотопный состав которого эволюционировал без каких-либо помех вплоть до настоящего времени. Прямая линия на рис. 4, отображающая эти незатронутые области, служит линией сравнения для изотопной эволюции Nd в породах, которые образовались из магмы, возникшей в прошлом в пределах этого резервуара.

Представляется интересным сравнить первичные отношения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в магматических и метаморфических породах земной коры с соответствующими отношениями в CHUR во время кристаллизации пород. В частности, важно знать, будут ли первичные значения отношения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в различного рода породах выше или ниже величин этих отношений в CHUR в соответствующие моменты времени.

Различия значений изотопных отношений, которые сравниваются, довольно малы. По этой причине было введено понятие «параметр эpsilon», который определяется следующим образом:

$$\epsilon'_{\text{CHUR}} = [(^{143}\text{Nd} / ^{144}\text{Nd}) / I'_{\text{CYUR}} - 1] 10^4$$

ϵ'_{CHUR} вычисляется из уравнения путем подстановки в него значения первичного отношения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в породе (найденного с помощью построения изохроны для образцов породы в целом) и полученного значения отношения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в CHUR (I'_{CYUR}) для времени t , которое определяется

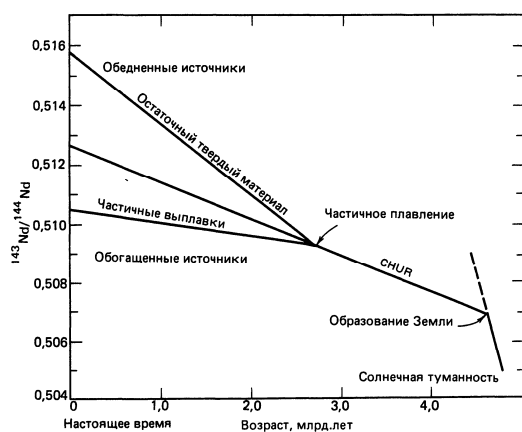


Рис. 4. Изотопная эволюция Nd в хондритовом однородном резервуаре (CHUR) (по Г.Фору, 1989).

наклоном изохроны по образцам породы в целом. Очевидно, что ϵ'_{CHUR} выражает разницу между первичным отношением $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в серии пород и соответствующим значением этого отношения в CHUR во время кристаллизации пород, тогда как ϵ^0_{CHUR} позволяет провести это сравнение для настоящего времени. Положительное значение

ϵ показывает, что породы произошли из остаточных твердых фаз резервуара после удаления из него магмы в некоторый более ранний момент времени. О таких частях резервуара говорят, что они обеднены литофильными элементами с большим ионным радиусом (LIL), которые в ходе частичного плавления преимущественно переходят в жидкую фазу.

Отрицательное значение ϵ показывает, что породы произошли из источника, который имел более низкое значение отношения Sm/Nd, чем хондритовый резервуар. Это означает, что они произошли путем переработки или ассимиляции древних коровых пород, величины отношения Sm/Nd в которых при первоначальном отделении их от CHUR были понижены.

Наконец, нулевое значение ϵ означает, что изотопный состав Nd в породе неотличим от такового в хондритовом резервуаре. Из этого следует, что породы могли образоваться непосредственно из этого резервуара.

5.5. Lu-Hf МЕТОД

Помимо Rb-Sr и Sm-Nd методов датирования, некоторые другие методы также основаны на β -распаде природных радиоактивных изотопов. Это Lu-Hf и K-Ca методы. Их преимущество состоит в применимости к породам и минералам, которые нельзя датировать обычными методами. Кроме того, изучение их радиогенных дочерних продуктов дает информацию о дифференциации мантии и росте континентальной коры. В этом смысле Lu-Hf, Re-Os и K-Ca схемы распада дополняют Rb-Sr и Sm-Nd методы датирования.

Лютеций ($Z = 71$) представляет собой редкоземельный элемент, рассеянный в магматических, осадочных и метаморфических породах. Он имеет два природных изотопа ^{175}Lu и ^{176}Lu с распространенностью, соответственно, 97,4 % и 2,6 %. Величина отношения ^{175}Lu к ^{176}Lu составляет 37,46. При определении содержания лютеция методом изотопного разбавления используется значение изотопного отношения $^{175}\text{Lu}/^{176}\text{Lu}$, равное $37,701 \pm 0,028$.

^{176}Lu радиоактивен. Ему свойствен разветвленный распад путем испускания β -частицы с образованием стабильного ^{176}Hf и посредством электронного захвата с образованием стабильного ^{176}Yb . Частота электронных захватов составляет примерно 3 ± 1 % или менее.

При распаде сначала образуется ^{176}Hf в возбужденном состоянии, а затем следует испускание гамма-лучей. Период полураспада ^{176}Lu определялся экспериментально прямым счетом частиц и косвенно путем анализа лютецийсодержащих минералов известного возраста.

Лютеций присутствует фактически в породах всех типов в концентрациях, редко превышающих $0,5 \text{ млн}^{-1}$. Средние содержания Lu в магматических породах очень слабо возрастают с увеличением степени дифференциации от базальта до гранита.

Наиболее важными носителями этого элемента в породах обычного типа являются апатит, циркон, гранат, биотит и некоторые редкоземельные

минералы, такие, как фосфаты монацит и ксенотим, оксиды эвксенит и самарскит и силикаты ортит и гадолинит. Обычные породообразующие минералы – плагиоклаз, амфибол, пироксен и оливин содержат Lu в концентрациях меньше миллионной доли.

Несколько довольно обычных минералов, таких, как апатит, гранат и монацит, могут быть пригодными для датирования Lu-Hf-методом. Концентрация Lu в апатите, извлеченном из кислых магматических пород, составляет около 25 млн^{-1} , а в гранате – около 10 млн^{-1} . Циркон содержит в среднем около 24 млн^{-1} Lu, но этот минерал непригоден для датирования из-за высокой концентрации Hf.

Гафний ($Z = 72$) принадлежит группе IVB периодической системы и имеет валентность + 4. По химическим свойствам и ионному радиусу он близок к цирконию, с которым он тесно ассоциируется в природе. Гафний – рассеянный элемент и встречается во многих минералах, замещая Zr и в меньшей степени Ti. Наиболее распространенным минералом-концентратором гафния является циркон. Гафний имеет шесть природных изотопов, распространенность которых составляет приблизительно: $^{174}\text{Hf} = 0,162 \%$, $^{176}\text{Hf} = 5,206 \%$, $^{177}\text{Hf} = 18,606 \%$, $^{178}\text{Hf} = 27,297 \%$, $^{179}\text{Hf} = 13,629 \%$ и $^{180}\text{Hf} = 35,100 \%$.

Благодаря распаду ^{176}Lu распространенность ^{176}Hf в лютецийсодержащих породах и минералах возрастает пропорционально времени существования минерала. Возраст лютецийсодержащих пород или минералов вычисляется путем решения уравнения, подобного уравнению для Sr.

Значение отношения Lu/Hf в обычных магматических породах составляет около 0,2 или меньше. На этом основании можно предположить, что датирование образцов породы Lu-Hf методом в целом затруднительно. Однако величина Lu/Hf в магматических породах значительно варьирует, причем базальты имеют более высокое значение этого отношения по сравнению с кислыми породами.

Геохимические свойства Lu и Hf подобны свойствам Sm и Nd, так как Hf концентрируется в силикатных расплавах, образовавшихся в мантии в результате частичного плавления. Поэтому базальтовые магмы, произошедшие из мантии, обычно имеют более низкие отношения Lu/Hf по сравнению с исходными породами. После отделения магмы остаточные твердые фазы соответственно обедняются Hf и приобретают более высокие отношения Lu/Hf, чем значение резервуара до плавления.

Чтобы датировать образец Lu-Hf методом, необходимо измерить концентрации Lu и Hf и значение отношения $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$. Этот метод датирования аналогичен Rb-Sr изохронному методу.

5.6. К-Са МЕТОД

Принцип действия широко распространенного К-Аг геохронометра основан на превращении ^{40}K в ^{40}Ar . Переход ^{40}K в ^{40}Ca используется для датирования гораздо реже. Одна из причин ограниченного использования на практике К-Са метода датирования заключается в том, что изотопы Са фракционируют не только в масс-спектрометре, но также в природных и техногенных процессах. Таким образом, пока эффекты изотопного фракционирования Са не были подробно изучены, применение этого метода приводило к получению трудно интерпретируемых и противоречивых результатов.

Кальций ($Z = 20$) является важным для исследования элементом, поскольку его распространенность в земной коре очень велика, и существует большое число Са-содержащих минералов. Имеется шесть стабильных изотопов Са: $^{40}\text{Ca} = 96,9821 \%$, $^{42}\text{Ca} = 0,6421 \%$, $^{43}\text{Ca} = 0,1334 \%$, $^{44}\text{Ca} = 2,0567 \%$, $^{46}\text{Ca} = 0,0031 \%$ и $^{48}\text{Ca} = 0,1824 \%$. Изотопный состав Са в минералах и породах варьирует, поскольку ^{40}Ca образуется при β -распаде природного ^{40}K , а также в результате того, что при определенных физико-химических процессах происходит фракционирование изотопов Са. Высокая степень фракционирования изотопов кальция определяется значительной разницей в массах изотопов, достигающей 20 % для изотопов ^{48}Ca и ^{40}Ca .

Впервые на возможность использования распада калия с превращением в кальций для изучения происхождения изверженных пород указал Холмс. Этой же проблеме была посвящена более поздняя работа Аренса.

С теоретической точки зрения К-Са геохронометр может использоваться с таким же успехом, как и Rb-Sr датирование.

Аналитические проблемы, связанные со сложностью измерения изотопного состава Са, в течение многих лет препятствовали использованию К-Са геохронометра. После того, как этот метод начал применяться, оказалось, что данные К-Са датирования лучше согласуются с геологическими данными, чем результаты, полученные с помощью К-Аг метода.

5.7. U-Th-Pb МЕТОД

Природный уран состоит из двух радиоактивных материнских изотопов ^{235}U и ^{238}U , период полураспада которых укладывается в рамки геологической шкалы. За пределы геологической шкалы выходит период полураспада ^{232}Th – единственного долгоживущего природного изотопа тория.

Распад осуществляется по следующей схеме:

$^{238}\text{U} \rightarrow 8 \alpha\text{-частиц и } 6 \beta\text{-частиц} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$, период полураспада 4468 млн лет.

$^{235}\text{U} \rightarrow 7 \alpha\text{-частиц и } 4 \beta\text{-частицы} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$, период полураспада 704 млн лет

$^{232}\text{Th} \rightarrow 6 \alpha\text{-частиц и } 4 \beta\text{-частицы} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$, период полураспада 14010 млн лет.

Естественный радиоактивный распад этих трех материнских изотопов позволяет выполнить три независимых определения возраста. Число атомов ^{206}Pb (продукт распада ^{238}U), ^{207}Pb (продукт распада ^{235}U) и ^{232}Pb (продукт распада ^{232}Th), которые аккумулируются за время t выражается формулами

$$\begin{aligned}^{206}\text{Pb} &= ^{238}\text{U} (e^{\lambda_8 t} - 1) \\ ^{207}\text{Pb} &= ^{235}\text{U} (e^{\lambda_5 t} - 1) \\ ^{232}\text{Pb} &= ^{232}\text{Th} (e^{\lambda_2 t} - 1)\end{aligned}$$

Кроме того, из данных изотопного анализа одного лишь свинца, т. е. из $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, можно получить значение так называемого Pb-Pb возраста. Величина $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ зависит от времени, поскольку периоды полураспада ^{235}U и ^{238}U различны.

Для датирования может быть использован любой U-Th-содержащий минерал, например монацит, апатит, ксенотим, алланит, уранинит или торит. Для определения возраста используется также анализ U, Th и Pb по породе в целом. Однако наиболее часто применяемым минералом в U-Pb методе до сих пор остается циркон.

Решающим звеном в датировании минералов U-Pb методом является масс-спектрометрический анализ свинца. Обычно для рядового анализа необходимо $100 \cdot 10^{-9}$ г свинца. Этому количеству свинца, следовательно, должна отвечать масса отобранной пробы породы, при этом необходимо учитывать три следующих фактора: концентрацию циркона в породе, содержание урана в цирконе и возраст циркона.

Для наиболее часто анализируемых типов горных пород грубая оценка концентрации циркона может быть произведена по присутствию циркона в шлифе и (или) по количеству циркона в протолочке (например, с помощью рентгенофлюоресцентного анализа).

В случае основных и особенно ультраосновных пород распознавание циркона в шлифах, если он вообще там присутствует, гораздо более затруднительно. Содержание циркона в протолочках может быть ненадежным индикатором количества циркона, так как большие количества циркона могли улавливаться роговой обманкой, пироксеном, оливином и гранатом. Таким образом, наиболее надежным методом контроля количества циркона в этих типах пород является раздробление штуфа и определение концентрации циркона в раздробленном штуфе породы с использованием тяжелых жидкостей.

Результаты определения возраста U-Pb методом обычно рассматривают графически относительно кривой согласованных значений возраста – конкордии, предложенной Дж. Везериллом. Диаграмма строится в координатах изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ – $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ (рис. 5). В таком случае конкордия является геометрическим местом точек, для которых возраст,

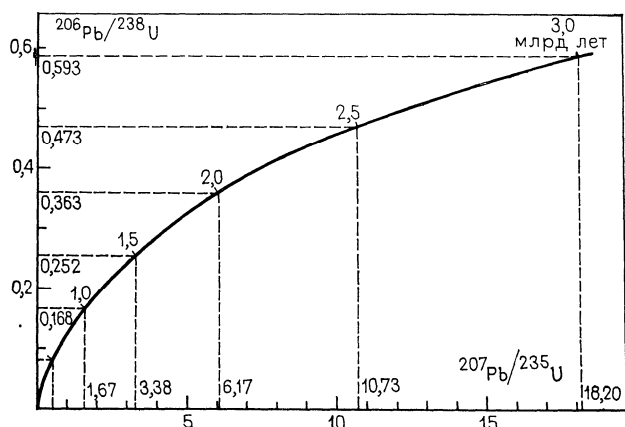


Рис.5. Общий вид конкордии

вычисленный по отношению $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, равен возрасту, определенному по отношению $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$. Подобную диаграмму можно также построить для отношений $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$. Конкордия криволинейна из-за различных периодов полураспада ^{238}U и ^{235}U .

Следует, однако, отметить, что Th-Pb метод имеет значительно меньшее практическое значение, чем U-Pb метод, так как он часто дает величины возраста, которые трудно или невозможно интерпретировать.

Большим преимуществом U-Pb метода датирования является использование двух связанных систем с различными константами радиоактивного распада, что позволяет с помощью одного анализа проверить предположение о замкнутости системы в отношении U и Pb. Система остается закрытой, если за время существования минерала ни Pb, ни U, ни Th, ни соответствующие промежуточные продукты распада не терялись минералом и не поступали в него. В этом случае оба значения U-Pb возраста будут согласованными, или *конкордантными*, если никакие другие радиогенные продукты распада не были вовлечены в минерал во время его образования. Это последнее условие, однако, не всегда выполняется.

В противоположность многочисленным значениям возраста, полученным по монациту и сфену, возрастные значения, полученные по циркону, обычно дискордантны. При этом наблюдается такое соотношение: $t(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}) > t(^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}) > t(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})$

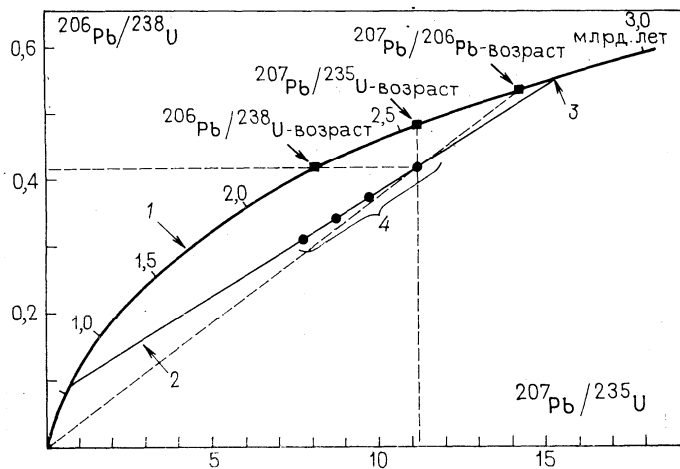


Рис. 6. Конкордия и экспериментальные точки по четырем популяциям циркона из различных пород в пределах одного гранитного плутона.

(рис. 6). Опыт показывает, что если анализируется ряд урансодержащих минералов, в большинстве случаев цирконов, то на диаграмме часто наблюдается линейное расположение экспериментальных точек. Сильвер и Дейч первыми показали, что в пределах данной популяции когенетичного циркона более

тонкой и (или) более магнитной фракции циркона соответствуют меньшие значения кажущегося Pb-U возраста. Кроме того, обычно имеется четкая корреляция между содержанием урана, с одной стороны, и размером зерен и магнитной восприимчивостью – с другой. Чем меньше размер зерен и чем больше их магнитная восприимчивость, тем выше содержание урана.

При получении дискордий важное место занимает интерпретация дискордантных значений. Если в отношении верхней точки пересечения дискордии с конкордией не так много противоречий, – эта точка считается точкой, фиксирующей время кристаллизации цирконов, то в отношении нижней точки пересечения существует множество подходов для интерпретации. Некоторые связывают ее с эпизодическим выносом свинца при перекристаллизации цирконов при метаморфизме, некоторые считают, что геологического смысла эта точка не имеет. Чаще всего эта точка трактуется как время преобразования цирконов.

Метод, основанный на анализе цирконов, широко применяется для определения возраста метаморфических пород, поскольку эти минералы достаточно устойчивы в процессах прогрессивного регионального метаморфизма. Более того, совершенствование приборной базы привело к тому, что сегодня возможен анализ возраста по одному зерну циркона или их крайне малому количеству.

Вместе с этим следует понимать, что в каждом случае анализируется, так как в метаосадочных породах возраст цирконов несет информацию о времени формирования пород, материнских по отношению к осадку. Кроме

того, в метаморфических породах цирконы часто являются продуктами метаморфических процессов, которые в этом случае и будут датироваться.

5.8. СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА

Кислород ($Z = 6$) является наиболее распространенным химическим элементом в земной коре. Он имеет три стабильных изотопа: $^{16}\text{O} = 99,63 \%$, $^{17}\text{O} = 0,0375 \%$ и $^{18}\text{O} = 0,1995 \%$.

Водород ($Z = 1$) имеет два стабильных изотопа ^1H и ^2H , распространенность которых составляет, соответственно $99,9852 \%$ и $0,0148 \%$.

Изотопный состав кислорода и водорода в образце выражается как $\delta^{18}\text{O}$ и δD , характеризующих разность отношений D/H и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в образце и стандарте SMOW (стандартная среднеокеаническая вода). Эти величины измеряются в промилле:

$$\delta^{18}\text{O} = \{[(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{обр}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}] / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}\} \cdot 10^3$$

$$\delta\text{D} = \{[(\text{D}/\text{H})_{\text{обр}} - (\text{D}/\text{H})_{\text{SMOW}}] / (\text{D}/\text{H})_{\text{SMOW}}\} \cdot 10^3$$

Положительное значение $\delta^{18}\text{O}$ и δD свидетельствует об обогащении образца ^{18}O и D относительно стандарта SMOW, а отрицательное – об обеднении.

Кислород является основным компонентом большинства порообразующих минералов. Если два минерала, A и B , находятся в изотопном равновесии с общим резервуаром кислорода, разность значений $\delta^{18}\text{O}$ этих минералов уменьшается с повышением температуры. Это явление можно использовать для определения температуры, соответствующей окончательному установлению равновесия между сингенетичными кислородсодержащими минералами.

Большой прогресс был достигнут в измерении коэффициентов разделения изотопов кислорода и водорода между минералами и водой при различных температурах. Уравнения, описывающие фракционирование изотопов кислорода и водорода между минералами и водой при различных температурах, можно объединить и получить изотопно-термометрические уравнения для данного минерала.

В целом по минералам вулканических пород можно получить достаточно точные значения температур кристаллизации, тогда как при исследовании минералов плутонических пород эти цифры, как правило, занижены, что обусловлено установлением нового изотопного равновесия при медленном остывании.

Изотопный состав кислорода в магматических плутонах может измениться вследствие взаимодействия с циркулирующей метеоритной водой. В связи с этим значения $\delta^{18}\text{O}$ для интрузивных и окружающих вмещающих пород

уменьшаются, тогда как для воды они могут увеличиваться. Такое переуравновешивание изотопов кислорода сопровождается очень незначительными вторичными изменениями полевых шпатов и железомagneзиальных минералов.

Воды различного происхождения также играют важную роль в образовании гидротермальных рудных месторождений и в изменении вмещающих их пород. В образовании определенного рудного месторождения в различное время могли принимать участие воды с различным изотопным составом и различной температурой. Это значительно усложняет интерпретацию изотопных данных. Результаты исследования изотопного состава кислорода вместе с данными о распространенности Sr и Nd используются для обнаружения контаминации магмы коровыми породами.

В вулканических породах, формирующихся вдоль зон субдукции и на континентах, обнаружилось много проявлений коровой контаминации. Изотопный состав кислорода гранитных плутонов, образующих крупные батолиты в орогенных поясах, также используется для идентификации их материнских пород. В целом граниты, образовавшиеся при плавлении осадочных пород (так называемые граниты *S*-типа), обогащены ^{18}O , в отличие от гранитов, образовавшихся при плавлении магматических материнских пород (*I*-тип).

Изотопный состав кислорода и водорода глинистых минералов определяется изотопным составом воды, с которой они находились в контакте в ходе их образования, и температурой. Поэтому можно составить уравнение, связывающее величины $\delta^{18}\text{O}$ и δD и отражающее изотопный состав метеорной воды. Изотопный состав кислорода и водорода глины в почвах свидетельствует о климатических условиях во время их образования. Кроме того, по изотопному составу можно различать гипергенные (низкотемпературные) и гипогенные (высокотемпературные) глины в рудных месторождениях.

Морские карбонаты характеризуются положительными значениями $\delta^{18}\text{O}$, варьирующими от +20 до +30 % (относительно SMOW). Значение $\delta^{18}\text{O}$ для морских карбонатов и кремнистых сланцев уменьшается с увеличением их возраста до 3,4 млрд лет. Различия в значениях $\delta^{18}\text{O}$ для минералов метаморфических пород обычно уменьшаются с увеличением степени их метаморфизма. Значения температуры, рассчитанные по данным анализа пар минералов, согласуются между собой и повышаются при увеличении степени метаморфизма.

Однако эти температуры не всегда соответствуют максимальной температуре, поскольку при остывании может устанавливаться новое изотопное равновесие. Этот эффект особенно заметен

в высокометаморфизованных породах и минералах, например в кальците и полевоом шпате, в которых изотопное равновесие устанавливается быстро.

Изотопные отношения D/H и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в природных водах существенно варьируют. При выпадении осадков наблюдаются:

- постепенное уменьшение концентрации тяжелых изотопов с продвижением к более высоким широтам, т. е. с уменьшением температуры («температурный эффект»);
- уменьшение $\delta^{18}\text{O}$ и δD с продвижением от прибрежных районов вглубь континента («континентальный эффект»);
- сезонные вариации, происходящие почти параллельно с изменением температуры;
- понижение концентраций ^{18}O и D с увеличением высоты над уровнем моря («высотный эффект»).

5.9. ИЗОТОПЫ УГЛЕРОДА

Углерод – один из наиболее распространенных элементов во Вселенной – является основой существования жизни на Земле. Углерод, следовательно, представляет собой важнейший элемент биосферы, хотя распространен также в коре и мантии Земли, в гидросфере и атмосфере. В органических соединениях и в угле углерод присутствует в восстановленной форме, а в окисленном состоянии встречается главным образом в виде диоксида углерода, карбонатных ионов в водных растворах и в виде карбонатных минералов. Кроме того, обнаружен самородный элемент в форме графита и алмаза.

Углерод ($Z = 6$) имеет два стабильных изотопа: $^{12}\text{C} = 98,89\%$ и $^{13}\text{C} = 1,11\%$. Кроме того, на Земле встречается радиоактивный изотоп ^{14}C . Изотоп углерода ^{14}C (радиоуглерод) образуется в верхних частях атмосферы на высоте 1600 км из азота-14 под действием космических частиц – тепловых нейтронов. Период полураспада $^{14}\text{C} = 5730$ лет, поэтому ^{14}C отсутствует в каменных углях, а в современной древесине $^{14}\text{C} = 1,07 \cdot 10^{-10}$. Углерод-14 позволяет определять малый абсолютный (археологический) возраст.

Изотопы углерода фракционируют в различных природных процессах, включая фотосинтез и реакции изотопного обмена между соединениями углерода. Фотосинтез приводит к обогащению синтезированных органических соединений ^{12}C .

С другой стороны, реакции изотопного обмена между газообразной формой CO_2 и водорастворенными карбонатами вызывают обогащение карбонатов ^{13}C . В результате этого распространенность изотопа ^{13}C в углероде на поверхности Земли варьирует в пределах 10 %.

Изотопные отношения углерода измеряются на масс-спектрометре с газовым источником и выражаются в виде значений δ . Величина δ представляет собой разность между изотопными отношениями в образце и стандарте, деленную на изотопное отношение в используемом стандарте:

$$\delta = \{[(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{обр}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{станд}}] / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{станд}}\} 10^3$$

Вариации изотопов углерода в природе обусловлены процессами обменного равновесия и кинетического фракционирования в различных углеродных циклах. Таким образом, изотопы углерода дают информацию о генерации, степени зрелости и генетической корреляции углеводородов и веществ, из которых они образовались. Эти данные могут быть использованы при поисках месторождений нефти и газа.

Атмосферный CO_2 – первоисточник всего природного углерода. Он находится в изотопном равновесии с бикарбонатами морской воды, которые обогащены изотопом ^{13}C и частично расходуются на построение раковин морских организмов.

Планктон, растения и морские организмы, отложенные в бассейнах седиментации, подвергаются воздействию бактерий в неконсолидированных осадках и преобразуются в комплексные соединения гуминовых кислот. Эти комплексы в процессе диагенеза превращаются в кероген, который представляет собой нерастворимый органический углерод в осадках и, возможно, является исходным материалом для образования нефти.

Изотопия углерода используется исследователями докембрийских комплексов для определения возможного генезиса протолитов метаморфических пород. Если предположить, что соотношения изотопов в метаморфических породах сохраняются, эти данные могут пролить свет на их первичную природу и особенности формирования метаосадочных и метавулканогенных породных ассоциаций.

5.10. ИЗОТОПЫ СЕРЫ

Сера является широко распространенным элементом в литосфере, гидросфере и атмосфере Земли. В окисленной форме она встречается в виде сульфатов в океанах и в эвапоритовых породах. Встречаются также восстановленные формы серы – в сульфидах полиметаллических месторождений, ассоциирующихся с магматическими, осадочными и метаморфическими породами. Поэтому данные об изотопном составе серы особенно полезны для изучения сульфидных рудных месторождений

Сера ($Z = 16$) имеет четыре стабильных изотопа, приблизительная распространенность которых составляет: $^{32}\text{S} = 95,02 \%$, $^{33}\text{S} = 0,75 \%$, $^{34}\text{S} = 4,21$

% и $^{36}\text{S} = 0,02\%$. Изотопный состав серы выражают с помощью величины $\delta^{34}\text{S}$, определяемой как

$$\delta^{34}\text{S} = \left\{ \left[\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{обр}} - \left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{станд}} \right] / \left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{станд}} \right\} 10^3$$

В качестве стандарта используется сера троилита (FeS), извлеченная из железного метеорита *Canyon Diablo*, в котором отношение $^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 22,2$. Этот стандарт удобен, поскольку изотопный состав серы в мафических магматических породах очень близок изотопному составу метеоритов. Следовательно, величина $\delta^{34}\text{S}$ данного образца земной серы может служить мерой изменений ее изотопного состава, происшедших со времени первоначального поступления серы в земную кору.

Исследования вариаций изотопного состава серы, находящейся в минералах докембрийского возраста весьма важны, поскольку они могут дать информацию о биологической эволюции, происходившей в архейский период. Сульфатредуцирующие бактерии, жизнедеятельность которых является основной причиной изотопного фракционирования серы, не существовали в раннем архее. Их эволюция стала возможной лишь после того, как концентрация сульфата на поверхности Земли в достаточной мере возросла за счет активности зеленых и пурпурных фотосинтезирующих серных бактерий, окисляющих H_2S до SO_4 .

Значительно позже, примерно $2 \cdot 10^9$ лет назад, концентрация кислорода в атмосфере увеличилась настолько, что стало возможным непосредственное окисление сульфида в сульфат. О появлении сульфатредуцирующих бактерий может свидетельствовать изменение изотопного состава серы в докембрийских породах, поскольку эти бактерии вызывают фракционирование, а фотосинтезирующие – нет.

ГЛАВА 6. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Геохимическая классификация элементов связана с общей химической классификацией, согласно которой по химическим свойствам элементы могут быть разделены на 6 различных классов:

1. *Инертные газы*. Внешние оболочки полностью заполнены.

2. *Сильно электроположительные металлы*. Представлены атомами, которые имеют 1–3 электрона сверх конфигурации инертных газов. К этому классу относятся щелочные и щелочноземельные металлы I и II групп таблицы Менделеева и большая часть III группы: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra; Al, Sc, Y, La, Ac.

3. *Неметаллы*. Представлены атомами, у которых не хватает 1–4-х электронов до конфигурации благородных газов. К этому классу относятся F, Cl, Br, I, At; O, S, Se, Te; N, P, As, C, Si.

4. *Переходные металлы*. Образуют катионы и соединения с незаполненным *d*-слоем. К этому классу относятся три ряда элементов: 1) Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; 2) Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd; 3) Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt.

5. *Лантаниды и актиниды*. Образуют катионы и соединения, в которых атомы имеют незаполненные *d*- и *f*-слои.

6. *Металлы побочных подгрупп*. Имеют атомы, на внешних оболочках которых от 1 до 3 электронов сверх восемнадцати электронов в предшествующей оболочке. Такую 18-электронную конфигурацию называют псевдоконфигурацией оболочки инертного газа. Под этим названием подразумевается оболочка типа инертного газа плюс полная подоболочка из десяти *d*-электронов. К металлам побочных подгрупп относятся Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg; Ga, In, Tl.

Существуют различные геохимические классификации элементов. Наиболее известны классификации В.А. Гольдшмидта, А.Е. Ферсмана, В.И. Вернадского, А.Н. Заварицкого, Г. Вашингтона.

Классификация В.А. Гольдшмидта (1924 г.) основана на главных геохимических свойствах элементов: способности концентрироваться в той или иной среде, оболочке, создавать определенные химические соединения в природе. Согласно классификации, все элементы таблицы Д.И. Менделеева подразделяются на четыре геохимические группы: литофильные, халькофильные, сидерофильные и атмофильные. В особую группу выделяются элементы биофильные, склонные концентрироваться в живых организмах (табл. 2).

Геохимическая классификация элементов (по Б.М. Гольдшмидту)

Железо, сидерофилы	Сульфиды, халькофилы		Силикаты, литофилы	Газы, атмофилы	Организмы, биофилы
	в метеоритах	на земле			
Fe, Ni, Co	S, Se, (Te?)	S, Se, Te	O, (S), (P), (H), Si	H, N, C, O	C, H, O, N
P, (As), C	P, As, (Sb?)	As, Sb, Bi	Ti, Zr, Hf, Th	Cl, Br, I	P, S, Cl, I
Ru, Rh, Pd	Cu, Ag, Zn	Ga, In, Tl	F, Cl, Br, I, (Sn), B	He, Ne, Ar	(B), (Ca
Os, Ir, Pt	Cd, (Ti), V	(Ge), (Sn)	Al (Ga), Se, Y	Kr, Xe	Mg, K, Na)
Au, Ge, Sn	Cr, Mn, Fe	Pb, Zn, Cd	Pr, Nd, Sm		(V, Mn, Fe
Mo, (W)	(Ca)	Hg Cu, Ag	Eu, Gd, Tb, Dy, Ho		Cu)
(Nb), Ta		(Au)	Er, Tu Yb, Lu, Li		
(Se), (Te)		Ni, Pd, (Pt)	Na, K Rb, Cs, Be		
		Co, (Rh,	Mg, Ca Sr, Ba, (Fe)		
		Ir), Fe	V, Cr Mn, ((Ni))		
		(Os)	((Co)) Nb, W, U		
			((C))		

Литофильные элементы – элементы горных пород, имеют специфическое сродство с кислородом и в условиях коры образуют минералы – кислородные соединения. К литофильным относятся 53 элемента, то есть большая часть элементов периодической системы. В переводе с греческого «литофильный» – «любящий камень».

Халькофильные элементы имеют склонность давать природные соединения с серой и ее аналогами по периодической системе – селеном и теллуром. В природе они образуют сульфиды, селениды, теллуриды. Легко переходят в самородное состояние. Примерами их могут быть Cu, Zn, Pb, Cd, Se, Te, As, Sb, Bi, Ag. Название происходит от греческого «халькос» – «медь».

Сидерофильные элементы дают сплавы с железом. Большинству сидерофильных элементов свойственно самородное состояние. Это Fe, Ni, Co, P, C, Ru, Os, Pt, Rh, Ir, Au, Sn, Mo, W, Ta.

Атмофильные элементы – элементы земной атмосферы. Примеры: H, N, C, O, Cl, Br, I, He, Ne, Ar, Kr, Xe.

Необходимо отметить, что один и тот же элемент может проявлять разные свойства. Например, Fe обладает сидерофильными, литофильными и халькофильными свойствами.

Геохимические свойства элементов определяют их химическую дифференциацию в расплавленных системах. Например, при плавлении в домне атмофильные элементы переходят в газовую фазу, литофильные – в шлак, халькофильные дают сульфидную фазу, а сидерофильные – металлическую фазу.

Геохимические группы элементов разделяются и в отдельных фазах метеоритного вещества: литофильные элементы слагают каменные (силикатные) метеориты, сидерофильные – железные (металлические) метеориты, халькофильные элементы присутствуют в сульфидной (троилитовой) части метеоритов. Атмофильные элементы слагают атмосферу.

Классификация В.И. Вернадского. По Вернадскому, все элементы периодической системы разделяются на шесть групп: I) благородные газы; II) благородные металлы; III) циклические элементы; IV) рассеянные элементы; V) элементы сильно радиоактивные; VI) элементы редких земель. Необходимо отметить, что по ряду аспектов классификация Вернадского является более детальной и, представляется, имеет смысл использовать обе приведенные классификации в комплексе (табл. 3).

Таблица 3

Геохимические группы элементов (по В.И. Вернадскому)

Название группы	Элементы	<i>n</i>	%
I. Благородные газы	He, Ne, Ar, Kr, Xe	5	5,44
II. Благородные металлы	Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au	7	7,61
III. Циклические элементы	H, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge (?), As, Se, Sr, Zr (?), Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Ba, B, Hf W Re Hg Tl Pb Bi	44	47,82

IV. Рассеянные элементы	Li, Sc, Ga, Br, Rb, Y, Nb, In, I, Gs, Ta	11	11,95
V. Элементы сильно радиоактивные	Po, Rn, Ra, Ac, Th, Pa, U	7	7,61
VI. Элементы редких земель	La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb	15	16,30

А.Е. Ферсман в своей классификации отмечал элементы, характерные для различных типов магм. К сожалению, также как и в классификации Б.М. Гольдшмидта, в ней был недостаток – выделенные группы перекрывались по ряду элементов. Избежать подобного перекрытия постарался **А.Н. Заварицкий**, который нанес отдельные поля элементов на периодическую систему.

В литературе можно встретить и иные классификации элементов. В этой связи следует упомянуть, во-первых, выделение группы *некогерентных* (или несовместимых) элементов – «incoherent elements» или «incompatible elements», определенных так А.Э. Рингвудом и Д.Х. Грином при исследовании базальтовых магм.

К *некогерентным* элементам относятся петрогенные элементы К, Ti, Р и малые элементы U, Th, Ва, Cs, Rb, Sr, Zr, Hf, которые не способны свободно замещать другие элементы в главных минералах мантии. Названием «некогерентные элементы» авторы хотели подчеркнуть, что имеются достаточно случайные колебания в их содержании, не связанные непосредственно с изменениями в содержании главных элементов базальтов, а также значительно большее обогащение некоторыми из таких элементов, чем это можно было бы ожидать, исходя из колебаний в содержании главных элементов. Таким образом, для обоснования содержания данных элементов в базальтовых магмах необходимо привлечение дополнительных процессов, кроме простой кристаллизационной отсадки в закрытых системах. Для этой цели могут быть использованы явления контаминации и иные процессы.

Можно также встретить специальные названия элементов при описании гранитоидных пород. Так, **К. Менерт** со ссылкой на **Де Вийса** использует такие термины, как «гранитофильные» и «гранитофобные» элементы. Первые – это те элементы, которые обогащают породы при гранитизации. В принципе, гранитизация может быть описана как процесс обогащения гранитофильными элементами и удаления гранитофобных элементов. Вот некоторые примеры названных элементов:

Гранитофильные элементы: К, Rb, Sr, Ва, TR, Hf, Th, Nb, Та, U, Pb.

Гранитофобные элементы: С, Cr, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Au, Ge, N, S, Se, Te.

Другие элементы могут проявлять свойства, в той или иной мере гранитофильные или гранитофобные. Например, Li, Na, Cs, Be, Ca, Al, Ti, Zr и некоторые другие элементы менее гранитофильны, чем группа типичных гранитофильных элементов, но более гранитофильны, чем, скажем, Mg, Mo, Mn, Fe, Cu, P и некоторые другие элементы, которые, в свою очередь, менее гранитофобны, чем типичные гранитофобные элементы.

Изучение распространенности химических элементов и их изотопов в природе является одной из главных задач геохимии и космохимии. При ее изучении важно представлять себе как строение и состав Земли, так и владеть подобной информацией, касающейся других образований Вселенной и нашей галактики. Проблема распространенности химических элементов в природе впервые наиболее полно была рассмотрена в работах Ф.У. Кларка.

В честь этого ученого среднее состояние какого-либо элемента в данной природной системе по инициативе А. Ферсмана названо *кларком*. Кларки могут быть выражены в массовых, атомных и объемных процентах и по отношению к какому-либо одному элементу. Термин «кларк» получил широкое применение в России, в других странах ему соответствует термин «распространенность».

Со дня опубликования первой таблицы Кларка прошло почти 100 лет (полная сводка – 1924 год, ее предворяли публикации 1908 года), проделана гигантская работа, и общая картина распространенности элементов выявилась достаточно отчетливо. Прежде всего, подтвердилось гениальное положение В.И. Вернадского о рассеянном состоянии химических элементов.

Для иода, гафния, скандия, рубидия, индия, цезия, радия и некоторых других редких элементов рассеянное состояние является основным, так как они не образуют или почти не образуют собственных минералов; для большинства элементов – преобладающим, и только для кислорода, кремния, алюминия, железа, кальция, натрия, калия и магния главная форма нахождения – собственные минералы. Эти элементы, формирующие субстрат горных пород, названы *петрогенными*.

Установлено, что почти половина твердой земной коры состоит из одного элемента – кислорода. Таким образом, земная кора – это «кислородная сфера», кислородное вещество. На втором месте находится кремний (кларк 29,5), на третьем алюминий (8,05). В сумме содержание этих элементов в земной коре составляет 84,55 %. Если к ним добавить железо (4,65), кальций (2,96), калий

(2,50), натрий (2,50), магний (1,87), титан (0,45), то получится 99,48 %, т. е. практически вся земная кора. Содержание остальных элементов составляет менее 1 %.

Предполагается, что в каждом грамме горной породы, в каждой капле природной воды, т. е. везде есть весь спектр химических элементов. Речь может идти только о недостаточной чувствительности современных методов анализа, не позволяющих определить содержание того или иного элемента в данном объекте природы. Это положение о всеобщем рассеянии химических элементов геохимик **Н.И. Сафронов** предложил именовать *законом Кларка – Вернадского*.

Кларки самых распространенных изверженных кислых пород, слагающих гранитный слой земной коры, установлены достаточно точно, много данных имеется о кларках основных пород (базальтов и др.), осадочных пород (глин, сланцев, известняков и т. д.). Эти данные можно найти в любом геохимическом справочнике.

Содержание большинства элементов в земной коре не превышает 0,01–0,0001 %. Такие элементы в геохимии принято называть *редкими*. Если редкие элементы обладают слабой способностью к концентрации, то они именуется *редкими рассеянными*. К ним относятся Br, In, Ra, I, Hf, Re, Sc и другие элементы. Например, у урана и брома кларки почти одинаковы, но уран является редким элементом, поскольку известны урановые месторождения, 104 урановых минерала, а бром – редким рассеянным, так как он почти не концентрируется в литосфере и известен лишь один собственный минерал этого элемента.

В геохимии употребляется также термин «*микроэлементы*», под которыми понимают элементы, содержащиеся в малых количествах (порядка 0,01 % и менее) в данной системе. Так, алюминий по содержанию в организмах является микроэлементом, по содержанию в силикатных породах – макроэлементом.

Представления, почерпнутые из повседневного опыта, не всегда совпадают с данными геохимии. Например, цинк и медь широко распространены в быту и технике, а цирконий и титан для нас являются «редкими элементами». Вместе с тем циркония в земной коре почти в четыре раза больше, чем меди, а титана даже в 95 раз.

«Редкость» циркония и титана объясняется трудностью извлечения их из руд, которая была преодолена только в середине прошлого века, когда эти металлы стали широко использоваться в промышленности.

После установления среднего состава земной коры, возник вопрос, в чем причина столь неравномерного распространения элементов. «Химический

состав земной коры связан с определенным строением ее атомов», – писал В.И. Вернадский (Избр. соч., т. I, 1954, с. 34). Выяснилось, что кларки не зависят от строения внешних электронных орбит атомов (числа валентных электронов и т. д.), определяющих химические свойства элементов. Например, щелочные металлы Li, Na, K, Rb, Cs и Fr в химическом отношении близки друг другу, так как на внешней орбите у них находится один валентный электрон. Но кларки их различны: натрия и калия в земной коре много (2,50), рубидия мало ($1,5 \cdot 10^{-2}$), лития еще меньше ($3,2 \cdot 10^{-3}$), цезий очень редок ($3,7 \cdot 10^{-4}$), а франций был получен искусственно. Таким образом, кларки не зависят от химических свойств элементов или, точнее, в основном не зависят.

Мысль исследователей обратилась к другой части атома – его ядру. Было установлено, что в земной коре преобладают легкие атомы, занимающие начальные клетки периодической системы, ядра которых содержат небольшое число нуклонов – протонов и нейтронов. Действительно, после железа (№ 26 в таблице Д.И. Менделеева) нет ни одного распространенного в земной коре элемента.

На эту закономерность указывал еще Д.И. Менделеев, отмечавший, что наиболее распространенные в природе простые тела имеют малую атомную массу.

Другая особенность в распространении элементов была установлена итальянцем Г. Оддо в 1914 г. и более детально охарактеризована американцем В. Гаркинсом в 1915–1928 гг. Они отметили, что в земной коре преобладают элементы с четными порядковыми номерами и с четными атомными массами. Особенно велики кларки элементов, атомная масса которых кратна четырем. Это кислород, магний, кремний, кальций и др., о чем уже упоминалось выше, в главе, посвященной изотопам.

По Ферсману, ядра типа $4q$ слагают 86,3 % земной коры. Менее распространены атомные ядра, построенные по типу $4q + 3$ (12,7 %) и совсем мало ядер типа $4q + 1$ и $4q + 2$ (1 %). При этом отмечается следующая закономерность: среди четных элементов, начиная с гелия, наибольшими кларками обладает каждый шестой: кислород (№ 8), кремний (№ 14), кальций (№ 20), железо (№ 26). Для нечетных элементов существует аналогичная зависимость, начиная с водорода (№ 1): азот (№ 7), алюминий (№ 13), калий (№ 19), марганец (№ 25).

Необходимо отметить, что кларк элемента – величина непостоянная. Кларки некоторых элементов изменились. Так, в результате радиоактивного распада стало меньше урана и тория и больше свинца – конечного продукта распада (радиоактивный свинец составляет часть атомов свинца земной коры). За счет радиоактивного распада ежегодно образуются миллионы тонн новых

элементов. Хотя эти величины сами по себе очень велики, по сравнению с массой земной коры они ничтожны.

Говоря о распределении элементов в природе, нельзя забывать и о миграции. В связи с этим стоит вспомнить так называемый *Основной закон геохимии - закон В.М. Гольдшмидта*, согласно которому абсолютное количество элементов, зависит от строения атомного ядра; распределение элементов, связанное с их миграцией, – от числа электронов наружных оболочек ядра.

По мнению А.И. Перельмана, современное знание позволяет несколько уточнить этот закон: *Кларки элементов в земной коре зависят как от атомного ядра, так и от строения электронных оболочек, определяющих химические свойства атомов. Ведущее значение имеют все же ядерные свойства – устойчивость ядер, содержание в них небольшого четного числа протонов и нейтронов, особенно кратное четырем.*

С другой стороны, и миграция зависит не только от химических свойств элементов, но и от их кларков, которые во многом определяют содержание элементов в растворах и расплавах, их способность к минералообразованию, осаждению. Следовательно, и распространенность элементов в земной коре, и их миграция связаны как со строением атомного ядра, так и строением наружных электронных оболочек. Причем в первом случае важнее строение ядра, во втором – электронная структура атома.

Изучение геохимии метаморфических комплексов позволяет нам предложить более расширенный вариант закона В.М. Гольдшмидта. Мы вслед за А.И. Перельманом выделяем в этом законе направления, связанные с распределением элементов и с их миграцией, или рассеянием. То есть как бы обособливаем две части этого закона, включая в его первую часть то, что было сформулировано В.М. Гольдшмидтом, с уточнениями А.И. Перельмана. Вторая часть, которую можно было бы назвать законом рассеяния, формулируется нами так: *сходство свойств (по закону Д.И. Менделеева) и изоморфное родство многих химических элементов, отраженное в близости многих их параметров – размеров атомов и ионов, электронных, кристаллохимических, энергетических показателей, приводит к взаимному смешению и рассеянию химических элементов, в результате чего состав природных минералов и пород отличается от теоретического, или рассчитанного, совместным нахождением изоморфно родственных и рассеянных элементов.*

Прежде чем мы перейдем к геохимии горных пород, слагающих земную кору, кратко остановимся на вопросе строения и состава Земли. Эта проблема тесно смыкается с проблемой строения и состава метеоритов и планет Солнечной системы.

ГЛАВА 7. СОСТАВ МЕТЕОРИТОВ

Метеориты представляют собой обломки космической материи, попадающие в наши руки, и наиболее доступные для всесторонних лабораторных исследований с применением современных методов. Все метеориты в первом приближении могут быть разделены на два типа: *каменные и железные*, или *силикатные*, и *металлические*. При более детальном рассмотрении они могут быть подразделены, согласно данным Г.В. Войткевича и В.В. Закруткина, на три основных типа: *железные* (сидериты), *железокаменные* (сидеролиты) и *каменные* (аэролиты).

Особый интерес представляют органические соединения в метеоритах, которых обнаружено довольно много. Наиболее ярко выражено углистое органическое вещество в углистых хондритах, в которых оно было установлено еще **И. Берцелиусом** в 1834 г. Позже было доказано, что углистое вещество метеорита Orgueil представляет собой органическое соединение (!) и в его составе удалось доказать присутствие парафиновых углеводородных молекул.

В железных метеоритах мы встречаем резкое преобладание Fe, Ni, Co. Состав каменных метеоритов более разнообразный; преобладают O, Fe, Si, Mg, S, Ca, Ni, Al. Распределение химических элементов в метеоритных фазах дает представление об их поведении в зависимости от строения атомов и химических свойств. Об этом уже упоминалось в разделе, посвященном геохимической классификации элементов. Литофильные элементы концентрируются в силикатной фазе метеоритов и почти отсутствуют в металлической, халькофильные элементы дают максимальную концентрацию в троилитовой фазе и сидерофильные накапливаются преимущественно в металлической. Железо в метеоритном материале является «сквозным» элементом и, несмотря на свои преимущественно сидерофильные свойства, оказывается ведущим элементом во всех метеоритных фазах.

Минеральный состав каменных метеоритов близок к составу земных ультраосновных и основных изверженных пород. Кроме того, в метеоритах мы встречаем ряд минералов, неизвестных в земных условиях. Большинство из них

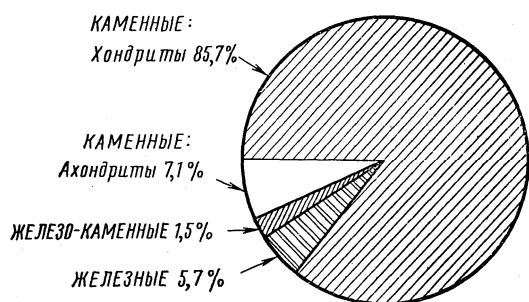


Рис. 6 Относительная частота выпадения метеоритов разных классов (по Г.В. Войткевичу, В.В. Закруткину, 1976)

классов метеоритов. Частота выпадения метеоритов разных классов представлена на диаграмме (рис. 6).

Железные метеориты, или сидериты – достаточно известный тип метеоритов, состоят в основном из железа и никеля. Выделенные подтипы этих метеоритов различаются по кристаллической структуре и отношению никеля и железа.

Железокаменные метеориты, или сидеролиты состоят из примерно равных по объему силикатного и железоникелевого компонентов.

Каменные метеориты относятся к наиболее распространенному типу метеоритов. Среди них выделяются хондритовые метеориты, или хондриты, и ахондриты.

Хондритовые метеориты, или хондриты – наиболее примитивный тип метеоритов, представляют собой продукты значительно более сложных процессов химической дифференциации вещества. Минеральный состав хондритов относительно прост и однообразен. Они состоят главным образом из оливина, пироксена, никелистого железа, троилита (FeS) и плагиоклаза (олигоклаза). Исключением являются углистые хондриты, состоящие преимущественно из гидратированных силикатов. Следует отметить, что хондриты неодинаковы по составу и не могли возникнуть из одного и того же исходного вещества путем его окисления или восстановления. Происхождение хондритовых метеоритов неразрывно связано с происхождением их специфической структуры. Большинство исследователей метеоритов считают, что хондры представляли когда-то капли расплава, выделившегося при конденсации горячего газа солнечного состава. Впоследствии они объединились в компактные массы – хондритовые астероиды.

могло формироваться в условиях резко восстановительной среды.

Весь материал по метеоритам позволяет наблюдать постепенные переходы между каменными и железными метеоритами.

Ниже мы остановимся на характеристике главных

классов метеоритов.

Ахондриты – эта группа каменных метеоритов характеризуется большим разнообразием. Они обладают кристаллической структурой, многие из них имеют большое сходство с земными изверженными породами. По **Г. Прайору**, ахондриты разделяются на две группы: бедные кальцием (CaO 0–3 %) и богатые кальцием. В минералогическом отношении ахондриты могут быть подразделены на энстатитовые ахондриты, оливин-пижонитовые, гиперстеновые, гиперстен-плаггиоклазовые диопсид-оливиновые и авгитовые. Наиболее близки к земным изверженным породам и наиболее распространены эвкриты и говардиты. Эвкриты состоят из пижонита и анортита, а говардиты – из гиперстена и анортита. В минералогическом и структурном отношении эвкриты близки к основным – габброидным породам земной коры.

Возраст метеоритов варьирует в пределах 4500–4600 млн лет. Изотопный состав химических элементов метеоритов служит важным критерием для установления принадлежности метеорита к той или другой системе вещества. Проведенные масс-спектрометрические измерения показали, что главные элементы метеоритов имеют такой же изотопный состав, как и элементы Земли. В частности, изотопный состав C, O, Si, Cl, Fe, Ni, Co, K, Cu, Ga, U метеоритов тождествен изотопному составу этих элементов земного происхождения.

Для некоторых самых редких элементов, особенно инертных газов, находящихся в метеоритах в самых минимальных количествах (He, Ne, Kr, Xe), наблюдаются существенно иные изотопные соотношения, чем на Земле. Часть этих отклонений легко объясняется тем, что метеориты подвергались непрерывному космическому облучению. В результате ядерных реакций (преимущественно типа глубокого отщепления) космических частиц с материалом метеоритов возник ряд изотопов. Ядерные реакции этого типа дают очень малый выход, поэтому изотопный эффект, вызываемый ими, можно обнаружить только у самых редких элементов.

Однако некоторые изотопные смещения свидетельствуют о весьма своеобразных и интересных процессах в истории метеоритов. Наиболее резко смещения выражены у ксенона. Данные по изотопному составу ксенона некоторых метеоритов свидетельствуют о повышенном содержании изотопа ^{129}Xe в хондрите и повышенном содержании тяжелых изотопов ^{134}Xe , ^{136}Xe в ахондритовом метеорите. Повышенное содержание изотопа ^{129}Xe отражает присутствие на ранних этапах существования хондритов радиоактивного изотопа иода ^{129}I , который содержался в метеоритном материале в разном количестве и превратился путем бета-распада в изотоп ксенона. Период полураспада радиоактивного иода ^{129}I 17 млн лет. К настоящему времени он полностью вымер.

Таким образом, метеоритный материал сохраняет следы былого существования вымерших радиоактивных изотопов. Это чрезвычайно важное заключение. Оно указывает на то, что химическая эволюция солнечной системы была связана с историей не только ныне сохранившихся изотопов, но и изотопов других элементов, включая трансурановые.

Исходя из данных по накоплению ^{129}Xe , можно оценить время, которое прошло между окончанием формирования радиоактивных ядер и затвердеванием метеорита. Это время установлено и варьирует по различным оценкам от 90 до 250 млн лет, то есть до остывания родоначальных тел метеоритов Солнечная система существовала не более 250 млн лет, а возможно и меньше.

ГЛАВА 8. СОСТАВ ПЛАНЕТ СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ

О химическом составе планет известно не слишком много. На их поверхности отсутствуют условия для возбуждения атомных спектров. Планеты – тела холодные. Основные сведения об их составе мы получаем по косвенным данным. По своим массам, плотности и составу планеты Солнечной системы делятся на две резко различные группы: группу внутренних планет с повышенной средней плотностью $3,3\text{--}5,52\text{ г/см}^3$ и группу внешних планет со средней плотностью $0,71\text{--}2\text{ г/см}^3$. Последние цифры указывают на значительную долю участия газовых компонентов в составе второй группы. Основные параметры планет Солнечной системы, по которым можно судить об их составе, представлены в табл.4

Таблица 4

Некоторые свойства планет Солнечной системы и Луны
(данные А. Рингвуда, обобщены Г.В. Войткевичем и В.В. Закруткиным)

Планета	Масса	Радиус	Средняя плотность, г/см^3	Средняя плотность при давлении 10 Па, г/см^3	Железо-никелевая фаза, %
<i>Внутренние планеты</i>					
Луна	0,0123	0,273	3,33	3,33	5
Меркурий	0,0543	0,388	5,33	5,2	63
Венера	0,8136	0,955	5,15	3,9	29
Земля	1,000	1,000	5,52	4,04	31,5
Марс	0,1069	0,528	4,00	3,7	19

Малые планеты

Хондритовые астероиды	< 0,00013	< 0,058	~3,5	3,5	-
<i>Внешние планеты</i>					
Юпитер	318,35	10,97	1,35	-	-
Сатурн	95,3	9,03	0,71		
Уран	14,54	3,72	1,56		
Нептун	17,2	3,38	2,47		
Плутон	0,033?	0,45	2?		

Из данных таблицы видно, что маленький Меркурий имеет большую плотность, чем Марс и Венера. Различия состава особенно наглядны при сравнении Луны и Меркурия. Луна сложена почти исключительно силикатным материалом. Меркурий содержит 62 % металлической фазы. Подобно большинству метеоритов внутренние планеты, вероятно, сочетают в себе силикатную и металлическую фазы. Различие в средней плотности указывает на то, что в процессе образования внутренних планет имело место фракционирование одной из фаз.

А. Рингвуд (1958) предположил, что различие в плотностях планет земной группы связано с действием окислительно-восстановительных реакций, вследствие которых различные количества железа, существовавшие в планетах, были связаны в окислах или, напротив, восстановлены. Разная плотность внутренних планет определяется главным образом различием их химического состава. Более плотные планеты содержат больше металлического железа, менее плотные – меньше.

В то же время следует отметить зависимость состава внутренних планет от расстояния до Солнца: чем ближе к Солнцу планеты, тем выше содержание металлического железа. Эта закономерность особенно хорошо прослеживается при сравнении близкого к Солнцу Меркурия и далекого от него Марса. По-видимому, это важная космохимическая закономерность, которая требует объяснения с точки зрения законов физической химии. По всей вероятности, различие состава внутренних планет касается не только главных элементов (O, Si, Fe, Mg, Ca, Al, Na), но и распространяется на другие химические элементы таблицы Д.И. Менделеева.

Если признать, что внутренние ядра планет образованы металлической фазой, то нетрудно вычислить размеры этих ядер. Так, согласно расчетам **Р. Рейнольдса** и **А. Саммерса**, радиусы внутренних металлических ядер составляют: 0,8 внешнего радиуса у Меркурия, 0,53 у Венеры, 0,55 у Земли и 0,4 у Марса.

Меркурий. Это ближайшая к Солнцу с высокой плотностью планета, лишенная атмосферы. Период собственного вращения Меркурия равен периоду

его обращения вокруг Солнца, поэтому планета повернута все время одним полушарием в сторону Солнца. На горячей стороне Меркурия температура достигает 625°K , а на темной (неосвещенной) поверхности, вероятно, $10\text{--}20^{\circ}\text{K}$. Не исключена возможность того, что Меркурий имеет небольшую неустойчивую аргоновую атмосферу. Средняя плотность твердого тела маленького Меркурия соизмерима со средней плотностью Земли. Весьма вероятно, что в составе Меркурия больше тяжелых веществ (металлов), чем у более крупного Марса. Поверхность Меркурия густо покрыта воронками и сходна с поверхностью Луны.

Венера. По размерам и средней плотности близка к Земле. Обладает наиболее плотной и мощной атмосферой из всех внутренних планет. Атмосфера обнаружена еще М.В. Ломоносовым. Атмосфера планеты состоит почти целиком из CO_2 (93–97 %), кроме того, присутствуют O_2 , N_2 , H_2O . Содержание азота вместе с инертными газами составляет 2–5 %, а количество кислорода не превышает 0,4 %. Температура атмосферы у поверхности планеты достигает $747^{\circ} \pm 20^{\circ}\text{K}$ и давление $90 \pm 15 \cdot 10^5$ Па. Свободный кислород на Венере образуется в результате разложения молекул воды (H_2O) под действием солнечной радиации. Другой продукт разложения – водород легко теряется верхними слоями атмосферы, о чем говорит и недавно открытая водородная корона Венеры. Вследствие этого процесса происходит потеря воды, и Венера медленно высыхает. Огромное количество CO_2 в ее атмосфере создает парниковый эффект, поэтому у твердой поверхности господствуют высокие температуры, и вся вода поверхности планеты находится в виде пара. В недрах Венеры не исключено существование металлического ядра, возникшего на заре ее существования.

Марс. Из всех внутренних планет Марс наиболее удален от Солнца и обладает самой низкой средней плотностью. На нем имеется весьма разреженная атмосфера, достаточно прозрачная для прямого наблюдения поверхности. Поверхность его покрыта многочисленными кратерами и похожа на поверхность Луны. Однако на Марсе есть обширная область Хеллас, лишенная кратеров. Крупные образования поверхности Марса трех типов: более светлые – «материковые» районы, желтые – «морские» и белоснежные – полярные шапки. Большая часть поверхности планеты имеет оранжевую окраску, что, по данным оптических характеристик, может указывать на мелкозернистый характер раздробленных силикатных пород, покрытых пленкой окислов железа. Атмосферное давление у поверхности Марса не превышает 800 Па т. е. на два порядка меньше, чем на Земле. Основной компонент атмосферы Марса – CO_2 , количество которого, вероятно, превышает

50 %, обнаружены примеси NO₂, содержание кислорода и озона пренебрежительно малое.

В атмосфере Марса присутствуют пары воды, а также аэрозоли, с которыми связаны «пыльные бури». Температура поверхности планеты изменяется в зависимости от широты и на границе полярных шапок достигает значений 140–150°К. При таких температурах и давлении около 533,29 Па углекислый газ должен вымерзнуть. Отсюда можно сделать вывод, что полярные шапки Марса состоят из замороженной углекислоты.

Луна. В настоящее время благодаря полетам космических станций серии «Аполлон», автоматических станций серии «Луна» и получению многочисленных образцов лунных пород можно совершенно определенно говорить о химической природе, минералогии и петрографии поверхности нашего спутника, о распределении в лунных породах химических элементов и их изотопов.

Луна представляет собой твердое тело, состоящее из силикатного материала и лишенное атмосферы. В результате изучения гравитационного поля Луны с помощью искусственных спутников были обнаружены повышенные гравитационные аномалии в районах лунных морей, указывающие на близкую к поверхности концентрацию тяжелых масс. Выделяются кристаллические породы, лунные брекчии и россыпи тонкого материала, составляющего лунный грунт (реголит). Химический и минеральный состав этих типов пород очень сходный. Данные о химическом составе лунных пород из разных районов представлены в табл.5.

Таблица 5

**Примеры состава лунных пород в сравнении с базальтами Земли
(по материалам Г.В. Войткевича и В.В. Закруткина)**

Окислы	Аполлон-11, район Моря Спокойствия	Аполлон-12, район Океана Бурь	Луна-16, район Моря Изобилия	Аполлон-14, район кратера Фра- Мауро	Базальты Тихого Океана
SiO ₂	42,10	45,88	41,7	48,3	50,29
TiO ₂	7,83	2,87	3,99	1,88	3,03
Al ₂ O ₃	13,71	12,91	15,33	17,13	12,92
FeO	15,75	15,47	16,64	10,06	9,77
MgO	7,90	10,38	8,78	9,37	8,07
CaO	12,00	10,11	12,49	10,53	10,84
Na ₂ O	0,45	0,43	0,34	0,66	2,26
K ₂ O	0,14	0,22	0,10	0,57	0,46
MnO	0,21	0,22	0,21	0,13	0,14

P2O5	0,13	0,29	0,05	0,50	0,36
Cr2O3	0,29	0,42	0,28	0,18	

Состав лунных пород отражает высокотемпературные условия их образования. Все исследованные лунные породы – изверженного происхождения. Экспериментальные исследования показали, что они кристаллизовались в интервале температур от 1210 до 1060° С из силикатного расплава, обогащенного железом. Лунные лавы излились из более глубоких горизонтов лунного шара.

Соотношения главных изотопов химических элементов Луны те же самые, что и на Земле. Лунные породы оказались очень древними. В районе Моря Спокойствия были обнаружены кристаллические породы, возраст которых 3,7 млрд лет. Возраст отдельных образцов из других районов оказался равным 4 млрд лет. Такие древние породы являются исключительно редкими для земной коры. Определение соотношений изотопов Sr и Rb позволили произвести расчет возраста Луны как самостоятельно существующей планеты. Он оказался близким к 4,6 млрд лет. Эта цифра удивительно удивительным образом согласуется с возрастом огромного числа метеоритов.

Внешние планеты. По сравнению с внутренними планетами земной группы внешние планеты представляют собой гигантские тела. Малая плотность этих планет (0,69–1,62 г/см³) указывает на значительную роль газов в их составе. Ведущим элементом по всем данным является водород и его соединения. По приближенным оценкам, от массы Юпитера водород составляет 78 %, Сатурна – 63 %. Уран и Нептун имеют более высокие средние плотности и, вероятно, количество водорода у них ниже.

В спектрах протяженных атмосфер внешних планет отмечены сильные полосы метана CH₄, а также полосы молекулярного водорода. Кроме того, в спектрах Юпитера и Сатурна наблюдаются слабые полосы аммиака NH₃. На Уране и Нептуне аммиак находится в замороженном состоянии, поскольку температура этих планет очень низкая, порядка –210°С. При таких температурах большинство газов переходит в жидкое и твердое состояние. По косвенным данным можно допустить, что в составе внешних планет много гелия. В центральных частях внешних планет, возможно, находятся твердые ядра, сложенные из силикатов и железа.

Таким образом, крупные планеты солнечной системы по своему атомарному элементарному составу во многом близки к составу Солнца.

Солнце – газовый шар раскаленного вещества. Вещество его видимых частей находится в благоприятных условиях для изучения химического состава с помощью спектрального анализа. Вследствие этого химический состав

верхней оболочки Солнца изучен лучше, чем состав планет. В спектре Солнца обнаружено свыше двух десятков тысяч линий, которые не все еще полностью идентифицированы с линиями известных элементов. Установлено, что никакие процессы горения или сжатия не в состоянии обусловить столь мощное лучеиспускание Солнца. По величине вырабатываемой им энергии можно заключить, что только атомно-ядерные превращения способны служить реальным источником энергии Солнца.

Относительно спокойные облакообразные протуберанцы состоят из H, He, Ca⁺. Кроме того, они содержат пары металлов (Fe, Ni, Ca). Учитывая высокую температуру Солнца, можно полагать, что его вещество сильно перемешано, поэтому контраст между химическим составом его атмосферы и центральных частей не должен быть особенно резким. Можно допустить, что атомарный состав солнечной атмосферы в основном отражает средний состав Солнца.

На Солнце обнаружено около 70 химических элементов. Можно ожидать, что в нем присутствуют и другие элементы таблицы Д.И. Менделеева, но они находятся в столь малых количествах, что с помощью спектрального анализа их обнаружить невозможно.

По данным **А.Б. Северна**, Солнце содержит 38 % водорода, 59 % гелия и 2,6% всех остальных элементов, вместе взятых. Близкие к этому величины были получены также **М. Шварцшильдом**. Большая часть атомов Солнца ввиду высоких температур находится в сильно ионизированном состоянии. По направлению к центру температура возрастает, и на основании газовых законов нетрудно рассчитать, что она достигает порядка десятков миллионов градусов. В этих условиях атомы почти полностью лишаются своих электронов, вещество состоит из смеси «голых» атомных ядер и электронов. При высоких температурах ядра и электроны приобретают настолько большие тепловые скорости, что между ними возникают ядерные реакции, носящие название термоядерных.

ГЛАВА 9. СТРОЕНИЕ И СОСТАВ ЗЕМЛИ

Обширные комплексные научные исследования нашей планеты в последние десятилетия принесли много новых сведений о структуре, составе, истории развития Земли. Один из важнейших выводов этих исследований состоит в том, что Земля и все составные части – оболочки: атмосфера, гидросфера, биосфера, литосфера, мантия, ядро – в свою очередь стратифицированы. Другой важный вывод заключается в том, что все эти оболочки тесно взаимосвязаны: они находятся в постоянном взаимодействии, и всякое изменение состава, структуры, состояния каждой из геосфер Земли

сразу же в той или иной степени сказывается на составе, структуре и энергетическом состоянии смежных геосфер. В связи с тем, что этот вопрос изучался и в других курсах, здесь мы остановимся на нем очень коротко.

В 1926 г. югославский геолог **А. Мохоровичич** обнаружил резкое увеличение скоростей волн на глубине около 50 км. Эту границу раздела назвали в его честь *поверхностью Мохоровичича*, или сокращенно Мохо. Природа поверхности Мохо остается дискуссионной.

Оболочку твердой литосферы, лежащую выше поверхности Мохо, принято называть *корой*, а лежащую ниже мощную оболочку – *мантией*. Мощность коры под континентами, если судить по границе Мохо, должна быть значительно большей, нежели под океанами. По представлению некоторых геологов и геофизиков эта поверхность – граница фазового перехода вещества из одного состояния в другое.

В пределах земной коры сейсмические скорости также не остаются постоянными. Многочисленными наблюдениями отмечено увеличение скорости V_p (продольной волны) от 6 до 7 км/с и V_s (поперечной волны) от 3,5 до 3,8 км/с. Граница раздела этих значений названа *поверхностью Конрада*.

Ниже поверхности Мохо скорости V_p и V_s растут до глубины 2900 км. На этом уровне происходит резкое падение V_p с 14 до 8 км/с, а V_s уменьшается до нуля. Эта граница получила название раздела Вихерта – Олдхема – Гутенберга. Принято считать, что она отделяет мантию от ядра Земли. Затухание поперечных S -волн в основании мантии явилось основанием считать ядро жидким, ибо именно такое состояние среды оказывается непригодным для прохождения вторичных сейсмических волн. Выбор модели строения и состава Земли связан с рядом спорных вопросов. Большинство геохимиков полагали, что зональное строение Земли обусловлено различным химическим составом ее оболочек. Некоторые считали, что она однородна, но ее внутренняя область находится в сверхуплотненном, «металлизированном» состоянии, образуя ядро. Однако такому взгляду противоречат как данные геофизики, упомянутые выше, а так и данные космохимии.

Некоторые модели строения Земли представлены на рис. 7. Можно отметить оригинальный взгляд **А.Ф. Капустинского**, разделившего планету на зону нормального химизма, в которой атомы сохраняют ненарушенную электронную оболочку, зону вырожденного химизма, где электроны начинают переходить на нижние, незаполненные уровни, и область нулевого химизма, в которой химические процессы отсутствуют.

К.Е. Баллен вычислил распределение плотностей внутри Земли, а по ним – изменение внутреннего давления. Оказалось, что в центре Земли давление достигает $> 3,5$ млн атм. Температура внутри Земли оценивается по значению

геотермического градиента, который, как известно, колеблется от 10 до 50°С/км, составляя в среднем 30°С/км. На границе с ядром в этом случае можно было бы предполагать значение температуры около 90 тыс. °С. Сейсмические данные, однако, говорят в пользу того, что по всей глубине мантия остается твердой. Отсюда следует, что ее температура не может быть больше температуры плавления составляющих ее минералов. Предполагается, что на границе ядро – мантия температура составляет от 2700 до 3400 °С.

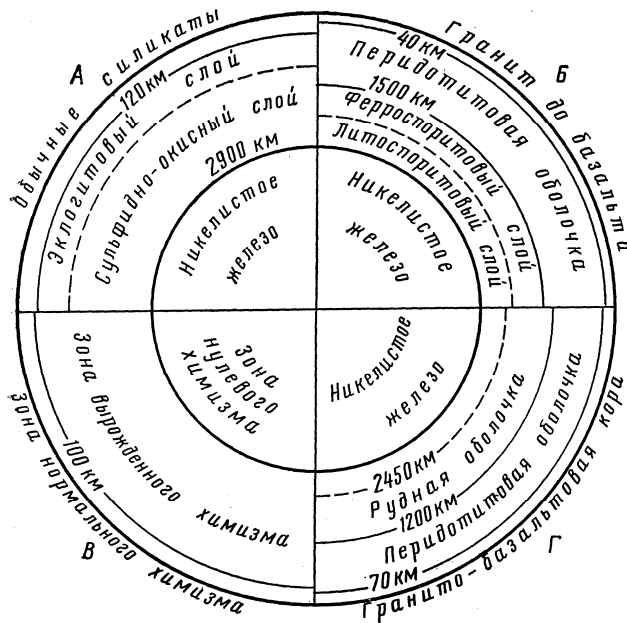


Рис.7. Модели строения и состава Земли (обобщение Г.В. Войткевича, В.В. Закруткина): а - по В.М. Гольдшмидту (1922), б - по Г. Вашингтону (1925), в - по А.Ф. Капустинскому (1956). г - по А.Е. Ферсману (1933)

Существует предположения, что в докембрии геотермические градиенты были больше по значениям, и температура, соответствующая сегодняшним значительным глубинам, достигалась ближе к поверхности. Сейсмические данные указывают на неоднородность строения и состава мантии. В настоящее время выделяют: верхнюю мантию, охватывающую глубины 50-400 км, переходную зону (400–1000 км) и нижнюю мантию (1000–2900 км).

С. Кларк и А. Рингвуд, сопоставив геохимическую, геофизическую и петрологическую

информацию, пришли к выводу о том, что верхняя мантия сложена продуктами плавления исходного материала «пиролита», состоявшего из базальта и дунита в соотношении 1 : 3. Легкоподвижная фракция такого плавления представлена базальтами, изливавшимися на поверхность Земли в течение всей геологической истории планеты. Остаточными продуктами плавления были дуниты и перидотиты, слагающие саму верхнюю мантию.

П. Гаррис и др., полагая, что гипербазиты, оливиновые нодулы и гранат-перидотитовые включения в кимберлитах имеют мантийное происхождение, а сама мантия неоднородна как в вертикальном, так и в горизонтальном направлениях, пришли к заключению, что верхняя зона ее представлена пироксеновыми перидотитами, а более глубокая – гранатовыми перидотитами.

За счет эклогитового слоя формировалась океаническая кора. Остаток же от выплавления представляет собой гранатовый перидотит, который генерирует магматическую активность внутриплитового вулканизма.

Переходная зона мантии, как и верхняя, сложена в основном оливином и пироксеном, но, согласно экспериментальным данным, эти фазы будут устойчивы лишь до глубины 400 км и при давлении 160 кбар. Ниже начнется серия реакций, приводящих к образованию все более плотных фаз. О веществе и его состоянии в нижней мантии еще труднее что-либо сказать. Предполагается, что здесь может находиться гомогенная смесь пироксена состава $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ с ильменитовой структурой и периклаза состава $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$, при этом молекулярное отношение $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ находится между 0,1 и 0,2.

На основании сравнения плотности земных пород и Земли в целом, а также сейсмических данных уже давно высказывается предположение, что земное ядро должно состоять из никелистого железа. По вопросу о фазовом состоянии земного ядра существуют разные представления. Внутреннее ядро Земли состоит либо из железоникелевого сплава, либо из чистого Fe. Состав внешнего ядра согласуется со свойствами системы Fe – Ni – Si. Границу между внешним и внутренним ядром надо рассматривать как химическую (аналогично границе ядро – мантия).

Данные о строении и составе недр Земли позволяют сделать заключение о составе Земли в целом. Возможны различные варианты расчета состава планеты. Но при этом все исследователи сходятся в главном: Земля сложена в основном всего лишь 15-ю элементами из существующих в природе 92-х.

Из них: Fe, O, Si и Mg составляют 92 % ее массы, Ni, Ca, S, Al содержатся в количествах более 1 % каждый, Na, Cr, Mn, Co, P, K, Ti – от 0,05 до 0,6 % каждый.

ГЛАВА 10. ГЕОХИМИЯ ЭНДОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Эндогенными (глубинными, гипогенными) процессами называются геологические процессы, вызванные в основном внутренними силами Земли и происходящие главным образом внутри Земли. Они обусловлены энергией, выделяемой при развитии вещества Земли, действием силы тяжести и сил, возникающих при вращении Земли. К ним относятся тектонические, магматические, метаморфические и гидротермальные явления, в том числе образование ряда месторождений полезных ископаемых. Действие эндогенных процессов в некоторых случаях тесно связано с действием экзогенных процессов. Например, образование нефти, газа, угля – результат взаимодействия этих факторов. Мы не будем говорить о тектонических процессах, поскольку в вещественном выражении они приводят к магматическим, метаморфическим или гидротермальным образованиям.

10.1. ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Магматические процессы охватывают земную кору и часть верхней мантии. Наиболее характерны они для земных глубин. При вулканических извержениях магма достигает земной поверхности. Очаги гранитоидного магматизма, по оценкам разных авторов, залегают на глубинах от 8 до 25 км от земной поверхности. На основе косвенных геологических и геохимических данных предполагают, что становление и кристаллизация гипабиссальных гранитных интрузий возможны даже на глубине 1–5 км. Для базальтовой магмы приводятся значительно большие глубины – 50–500 км. Глубина магматического очага Ключевского вулкана на п-ве Камчатка 60 км, Мауна-Лоа (Гавайи) – 42–47, Этны – 70 км и т. д. Магматизм, очаги которого формируются в коре, называется коровым, в мантии – мантийным.

Магматические очаги характеризуются крупными размерами. Известны, к примеру, гранитоидные плутоны, простирающиеся на десятки, сотни и даже тысячи километров при мощности 1–5 км. Поэтому в разных частях очага условия кристаллизации неоднородны. При определении абсолютного возраста гранитоидов часто получается большой разброс данных, свидетельствующий о длительности кристаллизации пород. Так, по данным Л.В. Таусона, формирование мезозойских гранитоидов юго-восточного Забайкалья продолжалось около 30 млн лет.

В этой связи можно привести данные о датировании вулканитов Печенгской структуры Кольского региона, полученные в результате исследований под руководством **Ф.П. Митрофанова**. Эта структура квалифицируется как протерозойский рифт, в пределах которого активность

вулканических очагов проявлялась многие миллионы лет, с 2.45 млрд лет до 1.7 млрд лет.

Многие явления магматизма и, в частности, кристаллизации изверженных пород связаны с понижением температуры. По различным данным, температура кристаллизации основных пород 1100–1300°C, гранитов – 800–900°C. Богатая водяными парами гранитная магма застывает при 700°C, некоторые щелочные породы – при еще более низких температурах. С другой стороны, в магме могут наблюдаться и более высокие температуры: для ультрабазитовых магм приводилась температура 1800°C.

Другой важнейший термодинамический параметр – давление колеблется от 1 бар на земной поверхности до 10 кбар в абиссальной области. Уменьшение давления характерно для участков поднятия и растяжения.

Для магмы характерны два основных типа массопереноса – *диффузия* и *конвекция*, причем более универсальна конвекция. Многие петрологи и геохимики ведущее значение придают *кристаллизационной дифференциации*, в ходе которой из магмы при понижении температуры последовательно кристаллизуются породы различной основности (рис.8). Однако мнения о значении кристаллизационной дифференциации в магмах сильно расходятся.

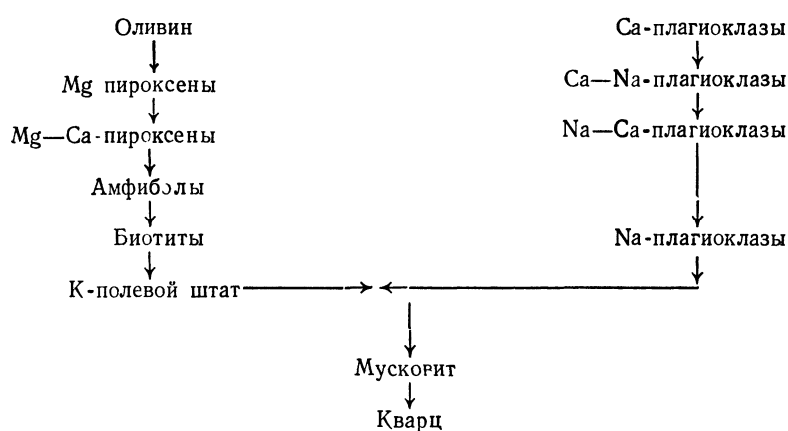


Рис.8. Реакционная схема Н. Боуэна

В гипабиссальных условиях при понижении давления в магме появляются пузырьки водяного пара, в котором растворены другие газы и летучие компоненты, в том числе и рудные – Li, Be, Rb, Cs, Sn, Nb, Ta и др. Флотация пузырьков – важный механизм массопереноса,

одна из разновидностей *сквозьмагматических растворов*, понятие о которых ввел Д.С. Коржинский. Явление концентрации летучих компонентов, которое особенно характерно для апикальных частей магматических массивов, получило название *эманационной дифференциации* или *эманационной концентрации*.

Наряду с кристаллизационной и эманационной дифференциацией в петрологии выделяют *концентрационную дифференциацию*, *ликвацию*, *отжимание*, *ассимиляцию магмой вмещающих пород*, *смешение магм* и другие процессы, приводящие к магматической дифференциации.

При кристаллизации главные минералы в соответствии с законами изоморфизма захватывают из расплава атомы и ионы редких элементов. Магматические минералы содержат много примесей, формулы их особенно сложны. Так как наиболее благоприятные условия для изоморфизма создаются при высоких температурах, то многие элементы (вернее ионы), изоморфные в условиях магматизма, не изоморфны на земной поверхности. Поэтому области магматизма – основные области проявления изоморфизма в земной коре. На примере магматических минералов были установлены главные законы изоморфизма.

Состав магмы. Магма представляет собой гетерогенный расплав, состоящий из тугоплавких и летучих компонентов. Еще **М. Фарадей** в 1834 г. установил электропроводность силикатных расплавов (доказательство их ионизации). Главными катионами магмы являются Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , а анионами – комплексные силикатные и алюмосиликатные анионы типа SiO_4^{4-} , AlO_4^{5-} , $\text{AlSi}_2\text{O}_6^-$ и т. д.

Многие факты указывают на существование в магме так называемых сиботаксических групп, т. е. участков с упорядоченным строением. Для них характерны комплексные силикатные и алюмосиликатные анионы. К сиботаксическим группам относятся, вероятно, и группировки, состоящие из Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и других катионов и кислорода, образующие октаэдры (**Н.В. Белов**).

Таким образом, магма состоит в основном из обрывков полимерных цепочек силикатных и алюмосиликатных анионов. Количество цепочек и их относительная молекулярная масса зависят от температуры. Так, в расплаве кварцевого песка при $t = 1250^\circ\text{C}$ имеются агрегаты, содержащие до 500 молекул, а при 1320°C – только порядка 40.

Большое влияние на полимеризацию оказывает вода: с увеличением ее количества вязкость расплава уменьшается. Газы также увеличивают подвижность магмы и понижают температуру ее плавления.

Главным летучим компонентом большинства магм являются водяные пары; их содержание колеблется от 0,5 до 8 %. По **А.А. Кадику**, при давлении 1 кбар кислые расплавы могут растворить 3,3 % H_2O , основные – 3 %, ультраосновные – 2%. При 5 кбар кислые магмы способны растворить уже 13 % H_2O , основные – 8 % и ультраосновные – 4–5 %. При 10 кбар гранитная магма способна растворить 22 % H_2O , а базальтовая – 14%. Часть воды, растворенной в магме, диссоциирована, часть связана в соединениях типа $\text{Si}(\text{OH})_{4-6}$, ROH и т. д., а часть находится в молекулярной форме.

Углекислого газа в магме приблизительно в 20 раз меньше, чем воды. При давлении, к примеру, 3–5 кбар растворимость CO_2 в кислых и основных магмах достигает 0,1–0,6 %.

Окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия.

Индикаторами окислительно-восстановительных условий магмы в основном служат формы нахождения химических элементов в горных породах и особенно соотношение Fe^{3+} и Fe^{2+} , а также состав газовой-жидких включений в минералах (H_2 , CO , CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O и т. д.).

Флюиды, поступающие в магму из верхней мантии, преимущественно имеют восстановительную природу: для них характерны CH_4 , CO и H_2 . Восстановителями в магме служат также Fe^{2+} , H_2S и другие соединения и ионы.

Важным восстановителем является водород, который обнаружен в гранитах Нигерии, щелочных породах Кольского полуострова и во многих других изверженных породах.

В магматических расплавах, в отличие от зоны гипергенеза, H_2O и CO_2 могут быть окислителями.

В магме могут протекать и реакции с выделением свободного кислорода, который, однако, не может существовать долго, так как окисляет двухвалентное железо. Это хорошо согласуется с данными анализов газов, захороненных в магматических минералах, не содержащих свободного кислорода. Главной причиной колебания количества кислорода в магме, по **И.С. Малахову**, является диссоциация водяного пара, которая, вероятно, происходит не только под влиянием высокой температуры, но и в результате радиолиза, т. е. разложения воды на водород и кислород под влиянием радиации.

По окислительно-восстановительным условиям магмы занимают среднее положение в системах земной коры и Земли в целом. Для них не характерны столь восстановительные условия, как в земном ядре, гидротермальных системах или болотах земной поверхности, и столь окислительные, как в реках, морях, океанах, озерах, многих почвах с их высоким содержанием свободного кислорода. По окислительно-восстановительным условиям магмы неоднородны, о чем свидетельствуют различные отношения Fe^{2+} к Fe^{3+} .

Прямой зависимости окислительно-восстановительных условий от петрографических типов пород нет. В одном и том же типе встречаются резко различные отношения Fe^{2+} к Fe^{3+} . Например, в гранитах рапакиви $\text{Fe}^{2+} \gg \text{Fe}^{3+}$, в обычных гранитах – $\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$, в некоторых щелочных гранитах – $\text{Fe}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$.

В магме нет столь кислых и щелочных сред, как на земной поверхности, где pH колеблется от 0 до 12. Преобладание сильных катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) над сильными анионами (Cl^- , F^- , O_2^{2-} , CO_3^{2-} , OH^- и др.) определяет господство в магме слабощелочной среды.

Богатство гранитной магмы кислотными летучими компонентами – H_2O , CO_2 , HCl и HF определяет ее меньшую щелочность по сравнению с основной магмой.

10.2. ГЕОХИМИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД

В петрологии широко используется классификация изверженных пород по содержанию SiO_2 . Различают две крупные ассоциации пород – щелочноземельную и щелочную. Несколько особняком стоят граниты и гранитоиды. Щелочноземельные породы в свою очередь по содержанию SiO_2 разделяют на ультраосновные, основные и средние. Эти и подобные им петрологические классификации отражают определенные геохимические особенности пород.

Большое значение для геохимической характеристики магматических систем имеют данные о среднем содержании элементов в основных типах изверженных пород. Вычисление кларков концентрации элементов в породах позволяет выявить геохимическую специализацию пород, охарактеризовать ее количественно с помощью различных показателей.

Установлено, что в ультраосновных породах концентрируются Ni, Cr, Co, Mg, Mn, Fe; в основных – Cu, Ca, Ag, Sb, Zn, V; в средних – P, Вг, Cd; в кислых и субщелочных – U, W, Mo, Be, Sn, РЬ, Si, Al, K, Na, Li, Rb, F, Cl, Tl, Ta и др.

П.П. Смолин приводит следующую группировку элементов по «типам дисперсии кларков в силикатной оболочке»:

I. Существенно центростремительные (подкоровые):

а) полярно-подкоровые – Te, Se, Ni, ΣPt , S, Co, Au, Cr, Fe (с заметным минимумом в верхней мантии Hg);

б) с максимумом кларка в верхней мантии Mg (отчасти Cr).

II. Слабо дифференцирующиеся (транзитные и субтранзитные):

а) центростремительные – Ag, Ge, Mn, отчасти C, Si;

б) центробежные – O, Si, Cd, Zn, V, Sc.

III. Существенно центробежные (коровые):

а) с максимумом кларка в промежуточных типах пород, в которые входят собственно базитовые – Sb, мезитовые – Вг, Sr и концентрирующиеся в коровых породах – Ca, Ti, Mo, I, Nb, P, As, Al, Na, N, Zr, Bi, Ga, B (с заметным минимумом в верхней мантии Hf);

б) полярно-сиалитовые – Sn, In, W, Pb, K, Cl, F, C, Rb, Tl, Ta (с заметным минимумом в верхней мантии Be, Ba, Dy, Eu, Li, U, Th).

Типы магматических пород, выделяемые в петрологии, могут быть обоснованы и с геохимических позиций – на основе представлений о радиусах

и валентности ионов, их соотношениях. Ценные построения в этой области принадлежат А.Е. Ферсману и его последователям.

В магме господствуют силикатные и алюмосиликатные анионы, которые можно расположить в ряд по увеличению радиусов и силы кислот. Ряд соответствует последовательности: ультраосновные породы – основные – кислые. Ряд отвечает также возрастанию количества летучих в магме, в том числе таких сильных анионогенов, как фтор и хлор.

С увеличением содержания SiO_2 в породах изменяется и катионный состав: уменьшается роль двухвалентных катионов – Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} и возрастает роль одновалентных – Na^+ и K^+ . Растут и ионные радиусы, что свидетельствует об уменьшении энергетических характеристик ионов.

Следует отметить, что в настоящее время не существует универсальных геохимических классификаций. В различных справочниках можно встретить разнообразные подходы к систематике. Один из авторов настоящего пособия в свое время также обращался к данной проблеме. В предложенной систематике, параметр основности (F), как представляется, лучше отражает меланократовость состава пород, чем параметр «b» **А.Н. Заварицкого**, поскольку не зависит от «двусмысленного» Са. В то же время постановка знака равенства между основностью и содержанием SiO_2 , которую допускают некоторые авторы, не вполне верна, так как не учитывает данных о содержании фемических компонентов, что искажает соотношение различных типов пород (рис. 9).

Изменение щелочности пород связывается в данной систематике с явлениями глубинной щелочной эволюции. При этом привнос щелочей сопровождается последующим выносом летучих и части фемических компонентов, что хорошо видно на диаграмме. Таким образом, положение конкретной породы на диаграмме определяется как исходной основностью и щелочностью магмы, так и ходом ее щелочной эволюции. Необходимо подчеркнуть, что сходный уровень щелочности сильно отличающихся по фемичности пород не обязательно свидетельствует об их генетическом родстве.

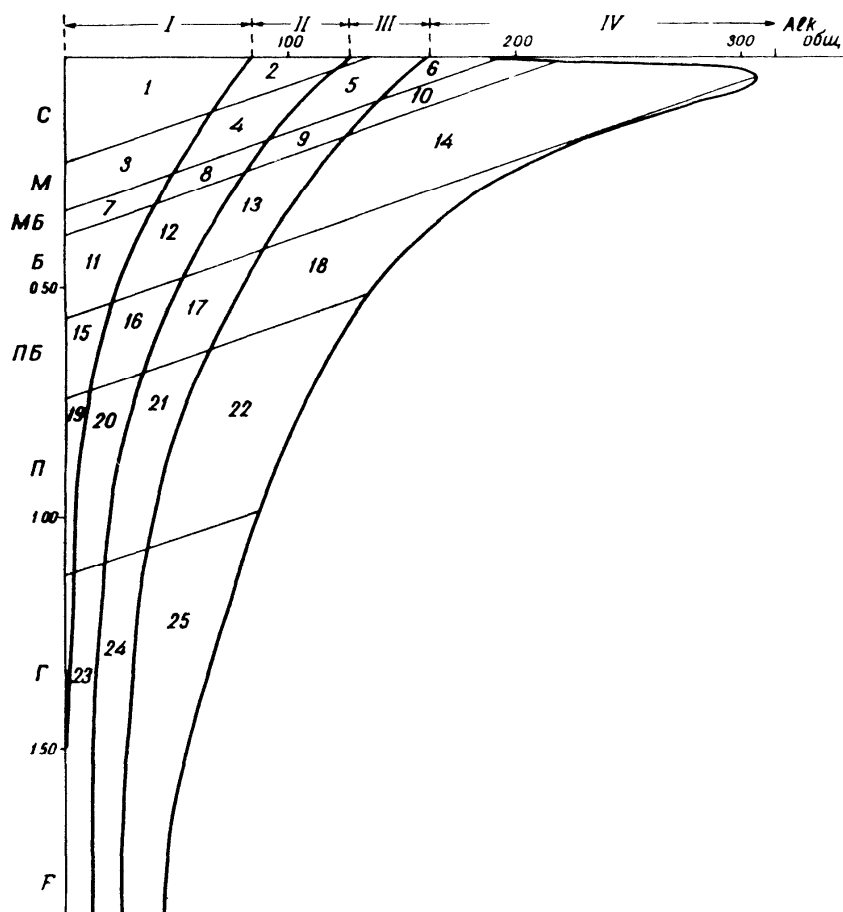


Рис.9. Расположение главных петрогеохимических групп вулканитов на диаграмме фемичность – общая щелочность (по А.А. Предовскому). Сохранены авторские названия групп пород: 1 – вулканические аналоги кислых плагиоклазитов; 2 – дациты – риолиты – кварцевые кератофиры; 3 – протоандезиты и вулканические аналоги средних плагиоклазитов (высокоглиноземистые протоандезиты); 4 – андезиты – кварцевые андезиты; 5 – трахиандезиты (комендиты – пантел-лериты); 6 – щелочные андезитоиды (щелочные трахиты и др.); 7 – протоандезит базальты и высокоглиноземистые протоандезит базальты; 8 – андезит базальты, отчасти высокоглиноземистые; 9 – трахиандезит базальты (латиты, шошониты, банакиты и др.); 10 – щелочные андезит базальтоиды (фонолиты и др.); 11 – протобазальты и высокоглиноземистые протобазальты; 12 – базальты, отчасти высокоглиноземистые; 13 – трахибазальты; 14 – щелочные базальты (отчасти фонолиты); 15 – протопикрит базальты, отчасти высокоглиноземистые; 16 – пикрит базальты; 17 – трахипикрит-базальты; 18 – щелочные пикрит-базальтоиды; 19 – протопикриты, отчасти с повышенной общей глиноземистостью; 20 – пикриты; 21 – трахипикриты; 22 – щелочные пикритоиды; 23 – меймечиты; 24 – кимберлиты трахимеймечиты; 25 – щелочные эффузивные гипербазиты, щелочные (меймечитоиды)

Среди прочих классификаций наиболее интересной представляется петрологическая систематика горных пород **М.И. Дубровского**.

Поскольку более подробно проблема систематики магматических горных пород обсуждается в курсах «Петрография» и «Петрология», ограничимся

лишь общей информацией о подходах к подобным классификациям с точки зрения вещественного состава. Эти подходы достаточно полно могут быть проиллюстрированы на примере систематики, предложенной А.И. Перельманом (рис. 10).

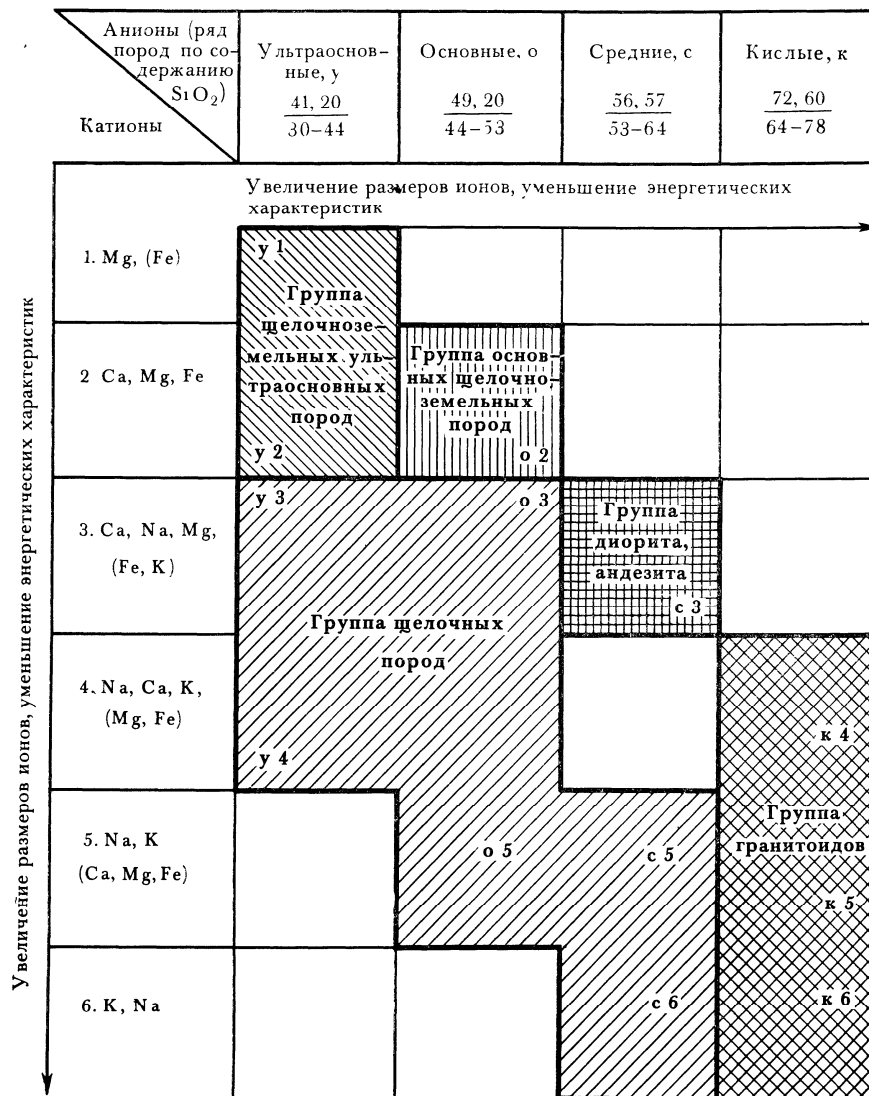


Рис. 10. Геохимическая систематика магматических пород (по А.И. Перельману)

По содержанию ведущих катионов в этой систематике выделяется шесть групп пород, из которых для первой характерно резкое преобладание магния, а для шестой – щелочных металлов. Каждый тип обозначен двойным индексом. На рис. 10 представлены также основные петрологические группы пород, состоящие из нескольких или одного типа. Особенно разнообразна группа щелочных пород.

10.2.1. УЛЬТРАОСНОВНЫЕ ПОРОДЫ (УЛЬТРАМАФИТЫ, УЛЬТРАБАЗИТЫ)

Дуниты, пироксениты и другие породы этой группы, по мнению большинства петрологов и геохимиков, имеют мантийное происхождение. Ультраосновные расплавы характеризуются низким потенциалом кислорода, содержат углеводородные флюиды. В этих породах обнаружен свободный водород, преобладает закисное железо, обнаружены недоокисленные формы титана (Ti^{3+}), углерод. Все это указывает на восстановительные условия ультраосновной магмы.

Ультраосновная магма содержит сравнительно мало водяных паров, она недосыщена H_2O . Формулы наиболее характерных минералов этих пород – оливина и пироксена – не содержат компонентов воды. С ультраосновными породами связаны месторождения хромита, платины, титаномагнетитов, алмазов.

От типичных изверженных пород земной коры, гранитов и базальтов, ультрабазиты отличаются резко повышенным содержанием магния, хрома и никеля, пониженным содержанием кремния, низким – алюминия, натрия, калия и титана.

Сравнение ультрабазитов с гипотетическим средним составом земной коры (2/3 кислых пород + 1/3 основных) позволяет установить по величинам кларков концентрации «ряды мантийности элементов»: $Ni > Cr > Mg > Co > Fe > Mn > Au > (O, Si, Ge, Se, Ag, Te) > (C, Sc, V) > Cd > Cu > (N, Cl, As) > (Na, S, Ca, Br) > (P, Zr, Mo, Sn, Sb) > F > Hg > Bi > (Ti, Ga) > (B, W) > (Be, Al, Nb, In) > Sr > Cs > I > Li > (K, Rb) > Tl > Ta > Pb > (Ba, U) > Th$.

Наибольшей «мантийностью» характеризуются Ni, Cr, Mg, Co, Fe, Mn, наименьшей (из включенных в расчет) – Pb, Ba, U, Th. Характерными микроэлементами являются также платина и платиноиды, которые не попали в «ряды мантийности» из-за отсутствия точных данных об их кларках.

Среди ультраосновных пород преобладает тип у 1 с господствующими катионами Mg и Fe (перидотиты, дуниты, меймечиты и др.). Реже встречаются породы, в которых наряду с большим количеством Mg и Fe наблюдается и значительное содержание Ca (9,70 в пироксенитах) – тип у 2. К нему относятся пикриты, кимберлиты, пироксениты.

10.2.2. ОСНОВНЫЕ ПОРОДЫ (МАФИТЫ - БАЗАЛЬТЫ, ГАББРО И ДР.)

Происхождение основной магмы большинство петрологов и геохимиков связывают с процессами выплавления вещества мантии.

Сравнение кларков основных пород с кларками земной коры позволило установить следующие ряды концентрации элементов: Ni > [Sc, Cr Co] > Mg > > [Ca, V, Cu] > [Ti, Mn, Sb] > Fe > [P, Zn, Cd] > [Br, Mo, Pd, Ag] > Sr > I > As > > [Al, Ge, Hg] > [Se, Te, Hf, Re] > [N, O, Ga, La, Au] > In > Si > [Na, W, Bi] > Y > >S > Sn > Zr > F [C, Pb] > Li > Ba > B > K > Rb >Cl > Cs > Th > [Tl, U] > Ta > Be.

Для основных пород характерна концентрация Ni, Cr, Co, Mg, Mn. Это сближает их с ультраосновными породами. Специфическими элементами являются Se, Ca, V, Си, Ti, Sb, F, P, Zn, Cd. Наименее характерны для этой магмы Be, Ta, U, Tl, Th, Cs, Cl, Rb, K, В.

Породы основного состава наиболее часто используются для реконструкции различных геодинамических обстановок, поскольку, по мнению большинства исследователей, наиболее информативны и более точно отражают их особые черты. В качестве подобных методик, заслуживающих внимания, можно назвать методики Пирса, Добрецова, Кутолина, Маллена, Пискунова, Лутца. Достаточно полный анализ особенностей состава базальтов позволяют производить методики, предложенные авторами настоящего пособия совместно с **Е.В. Мартыновым**.

С продуктами дифференциации основной магмы связано образование медноникелевых (Норильск, Кольский полуостров), титано-магнетитовых (Урал) и других рудных месторождений.

В литературе встречается термин «протокристаллизация». Этим термином А.Е. Ферсман обозначил процессы кристаллизации ультраосновных и основных пород (ультрамафитов и мафитов). Характерные элементы протокристаллизации представлены на рис.11. Многие из них имеют четные порядковые номера и валентности, малые радиусы ионов.

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

Рис.11. Элементы протокристаллизации (по А.И. Перельману)

По А.Е. Ферсману, «к основным и ультраосновным магмам относятся атомы и ионы, обладающие максимальной устойчивостью ядра, максимальной механической, термической и электростатической прочностью и стойкостью решеток с минимальными запасами свободной энергии». С этими особенностями А.А. Сауков связывает особую техническую ценность продуктов протокристаллизации: их твердость (алмаз, корунд, платина и платиноиды), огнеупорность (корунд, хромит и др.).

В складчатых областях породы протокристаллизации слагают узкие и длинные «офиолитовые пояса», простирающиеся на многие тысячи километров. Таков гигантский Тихоокеанский пояс (Калифорния – Япония – Австралия), Альпийский пояс (Италия – Суматра), Уральский пояс и др. Эти же породы характерны для срединно-океанских структур Атлантического и Индийского океанов. Предполагают, что офиолитовые пояса материков представляют собой остатки океанической земной коры.

Следует напомнить, что именно в связи с основными породами была описана группа некогерентных (или несовместимых) элементов – «incompatible elements» или «incoherent elements»

10.2.4. КИСЛЫЕ ПОРОДЫ (ГРАНИТОИДЫ)

В группе кислых пород по соотношению Ca, Na и K, согласно систематике А.И. Перельмана (рис. 10), выделяется три геохимических типа: k 4, k 5 и k 6.

К типу k 4 относятся плагиограниты, гранодиориты, кварцевые диориты, дациты, т. е. породы с несколько повышенным содержанием кальция. В типе k 5 основную роль играют Na и K, а роль Ca резко уменьшается. К нему относятся многие типичные граниты, липариты, а также щелочные граниты и липариты, граносиениты. Тип k 6 также характеризуется господством Na и K, но роль K относительно возрастает, часто его по массе больше, чем натрия. Это некоторые «калиевые граниты», рапакиви, щелочные граниты, ингимбриты, некоторые липариты.

Геохимические типы гранитоидов выделяются и на основе других критериев.

Происхождение гранитной магмы долгое время являлось предметом дискуссий, которые не прекратились и в настоящее время. Господствует представление о полигенетичности гранитоидов. Выделяют три главные генетические группы.

Первая группа – *типичные интрузивные гранитоиды* (ортограниты), образовавшиеся в результате палингенеза (анатексиса), т. е. переплавления осадочных и других пород земной коры с образованием кислой магмы и кристаллизации из нее гранитов. Имеются многочисленные геологические и петрологические доказательства реальности этого процесса.

Плавление осадочных и других пород происходит при погружении их в зонах складчатости на глубину 10–25 км и давлении 3–8 кбар. Подобные идеи еще в 20-х годах развивал В.И. Вернадский, считавший, что граниты – это «былые биосферы». К сходным выводам пришел и норвежский петролог Т. Барт, который писал, что возникновение изверженных пород обусловлено осадочными процессами. Полагают, что при палингенезе происходит поступление K, SiO₂ и H₂O из глубин.

Огромные размеры гранитных батолитов определяют их внутреннюю неоднородность. В частности, к апикальным частям массивов направлен поток фтора, бора и других летучих, а также связанных с ними рудных элементов (*эманационная дифференциация*), поэтому, по А.А. Беусу, апикальные части некоторых гранитных массивов обогащены литиевыми слюдами, танталонииобатами, топазом. Подобные породы он называет *апогранитами*. Глубина их формирования 1–3 км. Источником редких элементов могли быть как гранитная магма, так и глубинные растворы. С палингенными гранитоидами связаны рудные месторождения Ta, Cs, U, Li, Be, W, Mo, Sn, TR и т. д. (магматические и гидротермальные).

Для палингенных гранитоидов установлены важные историко-геохимические зависимости: в пределах определенного региона накопление в них редких элементов увеличивается с возрастом (оно мало в протерозойских

и каледонских гранитоидах, больше в герцинских и еще больше – в киммерийских гранитоидах).

Л.В. Таусон разделяет палингенные гранитоиды на четыре геохимических типа: гранитоиды известково-щелочного ряда (1), плюмазитовые редкометальные лейкограниты (2), гранитоиды щелочного ряда (3) и редкометальные гранитоиды щелочного ряда (4).

Вторая группа гранитоидов образовалась преимущественно в подвижных поясах в результате дифференциации основных или средних магм. Их называют также *гранитоидами габбровой формации*. Л.В. Таусон в данной группе также выделяет четыре геохимических типа: плагиограниты толеитового ряда (1), гранитоиды андезитового ряда (2), гранитоиды латитового ряда (3) и агпайтовые редкометальные гранитоиды (4). Каждый из типов является продуктом дифференциации соответствующей базальтоидной магмы и характеризуется определенным содержанием редких элементов, имеющим, по Л.В. Таусону, наибольшее индикаторное значение (по сравнению с минеральным составом и содержанием петрогенных элементов).

Гранитоиды габбровой формации, по **А.И. Гинзбургу, Ф.Р. Апельцину** и др., обогащены V, Sc, Cu, Au, Pb, Zn.

Третья группа – *автохтонные гранитоиды*, или параграниты, – продукт ультраметаморфизма и гранитизации кристаллического основания континентальной коры. Процессы магматического замещения вызваны, по Д.С. Коржинскому, воздействием «трансмагматических растворов», которым одни авторы приписывают мантийное (подкоровое) происхождение, другие связывают их генезис с земной корой.

В 30 – 50-х годах XX столетия энергично развивались представления о метасоматическом характере гранитизации (**Г. Рамберг, Н.Г. Судовиков** и др.). «Трансформисты» существенную роль отводили диффузии. По мнению Д.С. Коржинского, гранитизация – инфильтрационный процесс, в ходе которого трансмагматические растворы вызывают расплавление породы, т. е. образование магмы, поэтому данное явление не может считаться метасоматозом. Трансмагматические растворы могут вызывать также сиенитизацию, диоритизацию, габброизацию и т. д., но масштабы этих явлений сильно уступают гранитизации.

Трансмагматические растворы, по **Ф.А. Летникову**, образуются при формировании пород базальтового слоя. Они гранитизируют гнейсы. Ф.А. Летников, имея в виду гранитоиды глыбовых областей, пишет, что без гнейсов нет гранитов. Он показал, что при гранитизации K и SiO₂ приносят растворы, а остальные породообразующие элементы входят в состав исходных гнейсов и других пород, подвергающихся гранитизации.

Массивы гранитов нередко приурочены к пересечению зон глубинных разломов, по которым поднимались трансмагматические растворы. Тектонические поднятия обычно приводили к уменьшению давления; что способствовало увеличению количества водяных паров, понижало температуру плавления, и вызывало плавление гнейсов гнейсы плавилась. По расчетам Ф.А. Летникова при переплавлении 1 км³ гнейсов выделяется более 6 млн тонн H₂O.

Однако каким бы путем ни образовались гранитоиды, они имеют ряд общих черт. В отличие от пород протокристаллизации, в гранитах накапливаются многие нечетные элементы, ионы с валентностью 1 и 3 (Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ Cl⁻, F⁻, Al³⁺ и др.) – (рис.12.). Сравнение кларков концентрации дает следующие ряды элементов по тенденции накопления в гранитоидах в целом: La > Tl > Be > Cl > U > Th >> (K, Cs) > Rb > Ba > C > (Pb, Li, B) > (Sn, F) > Zr > > Y > W > (Na, Bi) > Si > (Ga, N, Au) > In > O > (Ge, Se, Nb, Mo, Te, I, Hf) > (Hg, Al) >> (As, Sr) > S > Br > P > Zn > Ag >> Mn > Fe > Ca > Sb > Ti > V > Cu >> (Sc, Mg, Cr) > Co > Ni.

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

Рис. 12 Характерные элементы гранитных магм (по А.И. Перельману)

С процессами гранитизации, по данным многих авторов, не связано образование крупных рудных месторождений. Гранитоиды всех трех типов характеризуются различным содержанием акцессорных минералов и элементов. Многие гранитоиды содержат повышенные количества рудных элементов, поэтому они получили наименование редкометальных, оловоносных, вольфрамоносных и т. д. Детально изучены гранитоиды Забайкалья, Казахстана, Украинского кристаллического щита и других рудных районов.

Например, по **Л.С. Галецкому** и др., граниты и мигматиты кировоградско-житомирского комплекса Украинского щита обогащены Pb, Ni, Co, V, гранитоиды осницкого комплекса – Yb, Co, Pb, Zr, граниты коростеньского комплекса – F, Se, Cr, Ti, Zr, Yb, Y, Sn, Mo, Ga, Pb, Li, Rb, Cs и т. д. Часть исследователей полагает, что подобная «геохимическая специализация магмы» и кристаллизовавшихся из нее пород в целом благоприятствует рудообразованию. Однако не всегда обогащенные интрузии являются рудогенерирующими. Нередко обогащенные гранитоиды безрудны, а необогащенные являются рудогенерирующими. Оценка по валовому содержанию микроэлементов оказалась слишком грубой. Большое значение имеют формы нахождения элементов (например, существование подвижных – легкоизвлекаемых форм), неоднородность распределения элементов (породы с более высокой дисперсией местами более благоприятны) и т. д.

По **В.В. Ляховичу**, рудоносными являются породы, содержащие микровключения минералов рудных элементов, а нерудоносными – породы с изоморфными примесями.

Л.В. Таусон считает, что термин «металлогеническая специализация магмы» в смысле повышенного содержания в ней рудных элементов и благоприятности для рудообразования может быть использован лишь для олова. Для большинства рудных элементов – Pb, Zn, Си, Hg, Mo, U, Au и т.д. – «металлогеническая специализация гранитоидов» в этом смысле не существует.

10.2.4. ЩЕЛОЧНЫЕ ПОРОДЫ

Щелочные породы составляют приблизительно 0,5 % массы земной коры. С ними связаны месторождения апатита, нефелина, ниобия и других редких элементов. Крупнейший в мире щелочной массив – Хибинский. Щелочные породы известны также на Урале, в Восточной Сибири, Приазовье, Туве, а за пределами России – в Гренландии, Южной и Восточной Африке и других районах.

Основоположником геохимии щелочных пород был А.Е. Ферсман, который с начала 20-х годов приступил к систематическому изучению Хибинских и Ловозерских тундр. А.Е. Ферсману принадлежат первые обобщения по данному вопросу. Исследования Хибин привели к созданию особой школы геохимиков и минералогов – специалистов по щелочным породам.

Одна из важнейших особенностей щелочных пород – разнообразие минералов. Для щелочной магмы характерно высокое содержание Na и K (до 15 % против 5–7 % в гранитоидах и 3–4 % в базальтах). Количество SiO₂ понижено, и породы не содержат кварца. Некоторые представители щелочных

пород не содержат и полевых шпатов, а только фельдшпатида – нефелин и др. По петрологической кислотности (содержанию SiO₂) одни щелочные породы близки к ультраосновным (40 % SiO₂ – группа у 3, у 4 А.И. Перельмана), другие – к основным (о 3, о 5) и средним (с 5, с 6).

Для отдельных представителей щелочных пород характерна концентрация редких щелочей, Ca и Sr, Ti, Zr, Hf, Th, Nb и Ta, U, Ga, Tl, P, F и Cl (рис. 13).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		I	II	III	IV	V	VI	VII	O	
1	1 H																2 He	
2	3 Li	4 Be	5 B									6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
3	11 Na	12 Mg	13 Al									14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57-71 TR	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U												

Рис.13. Характерные элементы щелочных магм (по А.И.Перельману)

Судя по резкому преобладанию трехвалентного железа над двухвалентным, наличие CeO₂ (а не Ce₂O₃) в некоторых видах щелочной магмы господствует относительно окислительная обстановка (уртит, луаврит, хибинит и др.). Однако известны щелочные породы, формировавшиеся и в более восстановительных условиях – (нефелинит) или даже Fe²⁺ > Fe⁺³ (ийолит, эссексит). Как показал **И.А. Петерсилье**, многие щелочные породы Кольского полуострова содержат повышенные количества углеводородных газов (до 200 см³/кг). Это также указывает на восстановительные условия порообразования.

Богатство магмы Na⁺ и K⁺ определило щелочную обстановку минералообразования. Ti, Zr и другие амфотерные элементы в щелочных условиях, по А.Е. Ферсману, образуют комплексные анионы с большим радиусом. В более кислой гранитной магме эти элементы находятся в катионной форме, входя в состав циркона, рутила и других минералов. Увеличение размеров ионов привело к понижению ЭК и, следовательно,

к уменьшению энергии решетки цирконосиликатов, титаносиликатов, эгирина и других минералов. Этим А.Е. Ферсман объяснял так называемый *агнаитовый тип кристаллизации* многих щелочных магм (сначала кристаллизуются бесцветные минералы, а потом цветные, т. е. порядок прямо противоположен порядку кристаллизации минералов из других типов магм, где действует правило Розенбуша: сначала цветные, потом бесцветные). Для многих щелочных магм, по **Л.Н. Когарко**, характерна высокая концентрация летучих компонентов – F Cl, CO₂, S, P и др.

Если коэффициент *агнаитности*, равный молекулярному отношению (K₂O + Na₂O) к Al₂O₃, не превышает 0,55, породы относятся к *щелочноземельному комплексу*; если он колеблется от 0,55 до 0,85, образуются так называемые *плюмазитовые щелочные породы* (мариуполиты, миаскиты); если коэффициент > 0,85 (до 1,50 и более) – *агнаитовые породы*. С этим коэффициентом хорошо коррелируются отношения: Ce / Nd и Cs / Rb.

Вопросы генезиса щелочных пород решаются с разных позиций. **Л.С. Бородин** намечает три вероятных способа:

1. Дифференциация базальтовой магмы. Образуются существенно нефелиновые породы – уртиты.

2. Выплавка из мантии. К этой группе относятся месторождения апатитов и щелочных пород с ниобиевыми, циркониевыми, редкоземельными рудами, а также карбонатиты (см. ниже).

3. В результате воздействия мантийных щелочных растворов и эманаций на гранитоиды и осадочно-метаморфические породы. При этом происходит нефелинизация и альбитизация пород – образование нефелиновых сиенитов и альбититов, которые также местами обогащаются редкими металлами.

Л.Н. Когарко и другие авторы допускают возможность возникновения щелочных магматитов за счет плавления вещества предварительно метасоматизированной мантии.

Группа щелочных пород характеризуется наибольшим разнообразием. К ультраосновным щелочным породам принадлежат нефелинит и мельтейгит (у 3), а также ийолит (у 4). К основным – тералиты и эсекситы (о 3), уртиты (о 5). Разнообразны средние щелочные породы, к которым относятся миаскиты, фонолиты, тингуаиты, мариуполиты, луявриты, хибиниты, фойяиты и др. (с 5), а также сынныриты (с 6).

С щелочными породами генетически связаны *карбонатиты*. Это существенно карбонатные породы, состоящие из кальцита, доломита и анкерита. Сначала карбонатиты принимали за осадочные известняки или скарны; затем было доказано их магматическое происхождение. Нередко они занимают жерла древних вулканов.

Изучение карбонатитов Восточной Африки показало, что их кальцит кристаллизовался при температуре 640–690°, апатит – при 690–700°, нефелин – при 770–790°C. В Танзании имело место извержение вулкана с карбонатитовой лавой. Выяснилось, что образование столь необычного расплава возможно при насыщении его водой, CO₂ и щелочами. В карбонатитах известны апатит-магнетитовые и редкометалльно-редкоземельные руды. Некоторые карбонатиты содержат промышленные залежи флогопита. Особенно ценен ниобий, входящий в состав пироклора – (Na, Ca)₂(Nb, Ta, Ti)₂O₆(OH, F, O). Содержание ниобия достигает 0,1 %, иногда целых процентов. Карбонатитовые ниобиевые руды найдены в России, Восточной и Южной Африке, Канаде. С открытием карбонатитов ниобий в экономическом смысле перестал быть редким металлом.

Штоки и дайки карбонатитов обычно окружены мощным ореолом щелочных пород, образовавшихся за счет изменения вмещающих пород под влиянием глубинных горячих щелочных растворов. Ореолы возникают до внедрения карбонатитовой магмы или одновременно с ней. Местами наблюдается и переплавление пород, т. е. образование щелочной магмы.

Миграция элементов при образовании карбонатитов, вероятно, осуществлялась в щелочной среде, в магме и растворах возникали анионные комплексы Nb, Ta, Zr, U и других металлов.

Карбонатиты характерны для зон глубинных разломов платформ и щитов, особенно для рифтовых зон (в Восточной Африке и др.). Полагают, что миграция элементов происходила из мантии с глубины 100–150 км. По Ф.А. Летникову, восстановительные флюиды, поступающие из верхней мантии, окислялись на небольших глубинах. Это благоприятствовало формированию карбонатитовой магмы. Наряду с магматическими существуют и гидротермальные карбонатиты. Нередко те и другие образуют одну генетическую серию пород.

10.2.5. ПЕГМАТИТЫ

Геохимические исследования пегматитов были начаты А.Е. Ферсманом. Он писал: *«Гранитным пегматитом... мы называем жильное тело, в своей основе связанное с магматическим гранитным остатком, главная часть кристаллизации которого лежит в пределах 700–350°C и которое характеризуется сходством минеральных составных частей с материнской породой, значительной величиной кристаллических индивидуумов, большей или меньшей одновременностью кристаллизации, повышенным содержанием некоторых определенных летучих и подвижных компонентов, а также накоплением рассеянных элементов остаточного расплава».*

Решающее значение для минералообразования, по А.Е. Ферсману, имело понижение температуры. На этом основании он разделил пегматитовый процесс на пять этапов и одиннадцать геофаз и показал его место в общем процессе остывания магматического очага. Геофаза, по А.Е. Ферсману, – это не только температурный интервал и глубина, на которой протекает процесс (давление), но и определенная замкнутая равновесная геохимическая система. Такой подход к изучению процесса позволил объяснить многие особенности пегматитов.

А.Н. Заварицкий, В.Д. Никитин считают пегматиты незамкнутыми (открытыми) системами, которые могут образоваться и в постмагматическую стадию в результате изменения горных пород под влиянием гидротерм. Некоторые исследователи связывают происхождение пегматитов с ультраметаморфизмом и мигматизацией. Возможно, что пегматиты полигенетичны.

Наиболее распространены и практически важны гранитные пегматиты, которые являются источниками тантала, лития, цезия, пьезокварца и другого ценного сырья. Пегматиты, связанные со щелочной магмой, представляют практический интерес как месторождения ниобия и редких земель. Пегматиты основных и ультраосновных пород (габбропегматиты) значительно менее распространены, практическое значение их невелико.

Анализ физико-химических условий образования пегматитов показал, что они формируются на глубинах от 2 до 10 км и более. По глубинности **А.И. Гинзбург** выделяет четыре формации пегматитов:

- 1) пегматиты малых глубин (2–3 км); к ним приурочены месторождения горного хрусталя и оптического флюорита;
- 2) пегматиты средних глубин (от 3 до 6 км, местами более); это редкометальные пегматиты с рудами Та, Cs, Li, Be;
- 3) «слюдоносные пегматиты», образующиеся на глубине 6–8 км и более; с ними связаны промышленные месторождения мусковита;
- 4) пегматиты больших глубин (более 8 км), не несущие промышленного оруденения, часто обогащенные Th и U.

Существуют и иные классификации пегматитов.

Различными методами установлено, что пегматиты образуются при температурах от 700 до 150°C. Давление, по А.Е. Ферсману, колеблется от 1 до 2 кбар.

Рассматривая процессы образования гранитных пегматитов как конечный этап магматизма («телокристаллизации», т. е. конечной кристаллизации), А.Е. Ферсман подчеркивает его противоположность протокристаллизации. Он писал: *«В основном процесс идет в сторону выпадения более сложных по*

строению и стереохимии, но более однородных кристаллических систем, более низкой симметрии, более низкой координации, меньшего выделения энергии, большей растворимости, меньшей твердости».

Пегматитовый расплав богат H_2O , CO_2 , F, и другими летучими, а также щелочными металлами – K, Na, Li, Rb, поэтому он может быть в жидком состоянии при довольно низких температурах. Эксперименты показали, например, что добавка в силикатный расплав 1 % Li_2O понижает температуру его застывания до $550^{\circ}C$. Давление в таком расплаве определяется не только глубиной, т. е. литостатической нагрузкой, но и внутренними факторами – содержанием H_2O , CO_2 и прочих летучих компонентов.

По валовому составу пегматитовый расплав близок к гранитной магме. Отличается от нее только несколько повышенным содержанием кислорода (по А.Е.Ферсману, в среднем 50,83 %), очень низким содержанием магния (0,06 %), накоплением летучих, ряда редких и рассеянных элементов. Особенно характерно накопление редких ионов больших (Cs, Rb, Tl и др.) или очень малых (Be) размеров, которые не смогли войти в решетки минералов, образуемых главными элементами протокристаллизации и гранитной магмы.

Ассоциация элементов гранитных пегматитов во многом сходны с ассоциациями гранитоидов. Это, как правило, элементы с ионами типа благородных газов. Низковалентные катионы пегматитов обладают большими радиусами. Многовалентные катионы образуют крупные комплексные анионы, радиусы которых также велики.

Важной геохимической особенностью гранитных пегматитов является также концентрация радиоактивных элементов – U, Th, K, Rb. В пегматитах накапливаются элементы с резко контрастными свойствами: наиболее сильные катионы (щелочные металлы) и наиболее сильные анионы (галогены), а также наиболее легкие (H, Li, Be, B) и наиболее тяжелые элементы (U, Th). Отчетливо выделяется преобладание (за исключением O и Si) элементов нечетных порядковых номеров с нечетной валентностью, особенно одно- и трехвалентных. Однако далеко не все пегматиты являются редкометальными. Согласно данным исследований американского геохимика Б. Мейсону, свыше 90% пегматитов состоит в основном из полевого шпата и кварца без примеси редких металлов.

Кроме преобладающих по массе кварца, полевых шпатов и слюд в пегматитах содержатся также другие силикаты и окислы (минералы редких земель, ниобо-танталаты, цирконосиликаты и др.). Для них характерны также флюорит и апатит. Многие изоморфные пары элементов сходны с теми, которые наблюдаются в щелочных породах.

10.3. ГЕОХИМИЯ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД

Метаморфизм называется совокупность изменений горных пород под воздействием глубинных трансмагматических растворов (флюидов), ориентированного (одностороннего) и гидростатического (всестороннего) давления и температуры, выражающихся в минеральном структурном преобразовании горных пород

Метаморфизм, при котором происходит привнос или вынос вещества и замещение одних минералов другими, называется *метасоматозом*. Метаморфизм, протекающий хотя бы с частичным плавлением исходной породы, именуется *ультраметаморфизмом*.

Метаморфизм горных пород происходит под влиянием трех важнейших факторов: температуры окружающей среды, давления и концентрации ряда веществ в горных породах. В зависимости от ведущего значения того или другого фактора выделяют следующие виды метаморфизма горных пород:

Контактный метаморфизм. Процессы контактового метаморфизма протекают тем интенсивнее, чем выше температура и чем большую роль играют летучие компоненты. Основные магматические породы в период своего становления имеют бо'льшую температуру, чем кислые (граниты), но они не дают обширных контактовых зон, так как они более бедны летучими компонентами. Основные интрузии приводят к образованию узких контактовых зон, в которых изменения зачастую сводятся лишь к обычной закалке. Интенсивность контактового метаморфизма также зависит от состава горных пород, в которые внедряются интрузии.

Динамометаморфизм – метаморфизм, обусловленный давлением (главный фактор). В него входит кластический метаморфизм и метаморфизм нагрузки. Динамометаморфизм заключается в динамических преобразованиях горных пород и минералов. Кластический метаморфизм приводит к разрывным деформациям пород с дроблением минеральных индивидов. Происходит образование катаклазитов и милонитов.

Несмотря на то, что динамометаморфизм играет важную роль в петрологии и структурной геологии, в геохимическом аспекте его роль ничтожна. Динамические процессы метаморфизма не приводят к значительным миграциям элементов. Они могут лишь замедлять или ускорять реакции, имеющие место при контактовом или региональном метаморфизме. Так, например, одностороннее давление понижает температуру химических реакций и обуславливает анизотропию среды, а это в свою очередь сказывается на процессах растворения и перекристаллизации.

Региональный метаморфизм – метаморфизм, обширно проявляющийся в пространстве и происходящий на глубинах под воздействием внутреннего

тепла Земли. Он проявляется обычно на больших площадях орогенных поясов, что дает право, по мнению Н.Г. Судовикова, называть его также орогенным метаморфизмом.

Таким образом, при региональном метаморфизме погружение толщ горных пород на глубину тектонически активных зон с повышенным тепловым потоком создает благоприятные условия для нарушения в породах физико-химического равновесия и для их минерально-структурной перестройки. При резком повышении теплопотока региональный метаморфизм переходит в *ультраметаморфизм*, которому свойственно появление расплава.

По многочисленным экспериментальным данным, температура наиболее легкоплавкой из силикатных природных систем – гранитной эвтектики – при давлениях 2–3 кбар составляет порядка 500° С. В земной коре эти термодинамические условия достижимы на следующих глубинах: в орогенных зонах – на глубинах около 10 км, под платформами – около 30 км, под щитами – на глубинах около 55 км.

Интенсивность метаморфических процессов определяется не только температурой и давлением. Не меньшую роль играют и летучие компоненты, присутствующие в породах в виде поровых растворов. Следует подчеркнуть, что присутствие летучих компонентов ускоряет многие метаморфические процессы в миллионы раз, хотя их количество в кристаллических породах, как правило, незначительно и редко превышает 2–3% (массовых).

Метаморфизм минералов. Известно, что каждый минерал устойчив лишь в строго определенных интервалах температуры, давления и химизма среды. Если значения того или иного параметра среды выходят за критические для данного минерала пределы, происходит превращение этого минерала в другие более устойчивые при данных условиях минеральные виды.

Таким образом, изменение одного или нескольких параметров среды при метаморфизме приводит в общем случае к изменениям физических и химических особенностей данного минерального вида, в частном случае – к смене минерального вида, т.е. к полному минеральному преобразованию. Изменения идут взрывоподобно и не ограничиваются только рамками минерального вида. Изменяется вся ассоциация, которая перестает быть устойчивой в данных условиях температур, давлений и концентраций.

Данные минералогии, геохимии, петрологии и экспериментальной петрографии позволяют заключить, что химический состав минерала не является величиной постоянной, а меняется в определенных пределах, являясь функцией температур, давлений и концентраций вещества окружающей среды. Иначе говоря, состав минерала зависит от степени его метаморфизма. Рассмотрим несколько примеров, подтверждающих эту закономерность.

1. Поведение при метаморфизме плагиоклазов общеизвестно. Анортит устойчив лишь при высокой и средней температуре и образует смеси с альбитом. В условиях низких температур (эпидот-амфиболитовой и зеленосланцевой фаций) происходит раскисление (деанортизация) плагиоклаза: в изоморфной смеси кальциевый компонент замещается другими минералами, а натриевый (альбит) остается устойчивым. Примечательно, что кальциевый компонент в условиях регрессивного метаморфизма способен перемещаться, тогда как натриевый в общем случае остается на месте.

Альбит, наоборот, в условиях гранулитовой фации становится более неустойчивым. Даже кислые метаморфические породы гранулитовой фации становятся неустойчивыми и никогда не содержат чистого альбита, а плагиоклаз в них представлен андезином. Даже пертиты в полевых шпатах этой фации представлены не альбитом, а олигоклазом или олигоклаз-андезином.

Таким образом, состав плагиоклаза определяется конкретными термодинамическими условиями и при повышении степени метаморфизма изменяется от альбита через смеси Ca–Na-плагиоклазов до анортита.

2. Биотит, как известно, устойчив в очень широком интервале температур и давлений. Однако состав его не остается постоянным и далеко выходит за пределы теоретической формулы $K(Mg, Fe)_3[Si_3AlO_{10}](OH)_2$. **А. Энгелем** и **А.Д. Великославинским** доказаны значительные различия составов биотитов из разных фаций метаморфизма. **А. Маракушев** показал изменение состава метаморфических биотитов в зависимости от состава вмещающих пород. **В.В. Закруткиным** были изучены 400 биотитов из амфиболитовой и гранулитовой фаций из различных районов земного шара. Результаты этих исследований, проведенных с использованием данных математической статистики, свидетельствуют о специфике состава биотитов различной степени метаморфизма. Отмеченные существенные различия обусловлены как различными концентрациями элементов во вмещающих породах, так и степенью метаморфизма биотита. Так, при повышении степени метаморфизма в биотитах повышается содержание K , Al^{6+} , Ti и (Fe, Mg) , но понижается содержание Na , Al^{4+} , Fe^{3+} и (OH) . При этом следует подчеркнуть, что изменения количеств некоторых элементов настолько стабильны, что могут служить критерием для решения обратной задачи – для определения степени метаморфизма биотита по содержанию этих элементов (например, K , Al^{6+} и Ti).

3. По образному выражению **Н.А. Елисева**, амфиболы «по своей структуре похожи на губку, которая может поглощать разнообразные ионы». Действительно, в процессе метаморфизма происходит постепенное поглощение «губкой» амфибола разнообразных ионов. Это приводит к образованию

разновидностей данного 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) гастингсит – гранулитовая фация.

Общая тенденция эволюции амфиболов при повышении степени метаморфизма заключается в замещении кремния алюминием. По-видимому, остальные превращения носят характер компенсационного изоморфизма. Метаморфизм влечет за собой повышение количества щелочей и понижение количества двухвалентных металлов шестерной координации. Таким образом, изменения химизма амфиболов при повышении степени метаморфизма проявляются в повышении количеств K, Na, Al, Ti и в понижении количеств Si, (Mg, Fe), (OH) и Fe³⁺. Также, как и у биотитов, эти изменения химизма амфиболов достаточно стабильны и позволяют определять термодинамическую обстановку по концентрациям ряда элементов.

Подобным же образом ведут себя и другие породообразующие минералы (гранаты, калиевые полевые шпаты, кальцит и т. д.).

Эти примеры можно было бы продолжать. Приведенные выше и иные подобные закономерности положены в основу геотермометров (Powell, 1985 Н-В Holland, Blundy, 1994; Фонарев и др, 1991) и геобарометров (Perkins, Newton, 1981; Фонарев и др, 1994), а также геотермобарометров (Аранович, Подлесский, 1989; компьютерная программа TRF ИЭМ РАН, версия 7.0, авторы В.И. Фонарев, А.А. Графчиков, А.Н. Конилов, 1991).

Для термобарометрического анализа используются составы предположительно равновесных минералов. Принимается, что центральные части зерен граната равновесны с центральными частями контактирующего с гранатом клинопироксена (призматических зерен) или же с центральными зернами клинопироксена из его скоплений, вокруг которых развивается гранатовая кайма. Эти парагенезисы могут отражать раннюю стадию эклогитизации метабазитов. Оценить максимальные *T* и *P* параметры часто затруднительно из-за интенсивно проявленных декомпрессионных процессов, изменивших состав раннего, наиболее натрового клинопироксена.

Таким образом, изученные химически породообразующие минералы метаморфических пород подтверждают правило о том что ведущие элементы земной коры Si, Al, Fe, Mg, Na, K, Ti и другие меняют свои концентрации в минералах в зависимости от температур и давлений при метаморфизме.

Естественно, что в процессе метаморфизма происходит перераспределение не только ведущих элементов земной коры. В зависимости от степени метаморфизма в минералах изменяется содержание многих редких элементов, что также ведет к значительному общему геохимическому эффекту. Так,

например, в роговых обманках амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций по сравнению с роговыми обманками (гастингситами) гранулитовой фации содержание Cr, Ni и Co значительно выше.

Аналогичные результаты получены для многих породообразующих минералов. Согласно этим данным, 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).

Приобретает большую важность следующий аспект метаморфизма: являются ли отмеченные выше многочисленные факты изменения химического состава, как отдельных минералов, так и минеральных систем результатом перераспределения химических элементов в пределах каких-то ограниченных в пространстве геологических тел (пласты, пачки, массивы) или они являются отражением более широкого процесса, отражением общей дифференциации вещества литосферы?

Иными словами, имеет ли метаморфизм локальное значение или же он является одним из процессов, обуславливающих дифференциацию вещества в планетарных масштабах. Следует иметь в виду, что некоторые исследователи пытаются переносить данные об изменении в процессе метаморфизма состава минералов на породу в целом, полагая, что метаморфические преобразования пород сопровождаются существенным изменением их химического состава.

Этот вопрос целесообразно рассмотреть подробнее. Действительно, одной из важнейших проблем геохимии метаморфизма является проблема сохранности состава пород. Эта проблема, а также тесно связанный с ней вопрос о достоверности петрогеохимических реконструкций, обсуждаются достаточно давно. Некоторые исследователи полагают, что метаморфические процессы изохимичны (это не относится к H_2O и CO_2), при этом не исключается возможность незначительной миграции элементов, как правило, внутри отдельных слоев пород. Более широкое трактование принципа изохимичности допускает миграцию элементов в пределах замкнутого объема метаморфических толщ. В противовес этому значительная группа исследователей настаивает на аллохимичности метаморфических процессов.

Допуская, что в ряде случаев подобные преобразования пород действительно идут с изменением химизма, авторы настоящей работы, тем не менее, полагают, что существует множество ситуаций, когда региональные метаморфические процессы не приводят к существенному преобразованию первичного состава, как убедительно показано, к примеру, **В.П. Петровым** и **В.А. Макрыгиной**. Более того, в случае, если метаморфические процессы имеют аллохимическую направленность, это отражается в составе пород, то

есть узнается, а следовательно, может быть учтено. Тем не менее, по мнению авторов настоящего учебного пособия, склоняющихся к изохимичности регионального метаморфизма относительно содержания главных петрогенных элементов, не следует возводить в абсолют ни один из названных принципов, как не следует распространять убедительные доказательства изохимичности или аллохимичности метаморфизма, полученные в конкретных районах и для определенных типов пород, на все без исключения метаморфизованные объекты.

В современной геохимии используется несколько способов доказательств сохранности состава пород при метаморфизме. Наиболее точным из них считается исследование характера изменения состава пород в зональном метаморфизме, при наличии зон, занимающих секущее положение по отношению к толщам метаморфитов. Признавая бесспорную достоверность данного метода, необходимо отметить, что невозможность учета в полном объеме первичных латеральных вариаций состава пород, особенно метаосадочных, не позволяет и его считать абсолютно надежным. Кроме того, несмотря на то, что полученные для конкретных обнажений данные об изохимическом характере метаморфизма могут отличаться высокой достоверностью, они не позволяют исключить вероятность подобных изменений в соседних обнажениях в пределах этой же структуры.

Тем более, такие выводы некорректно переносить на другие объекты, для которых возможность применения данного метода отсутствует.

Исходя из изложенного, доказательства изохимического характера метаморфизма в конкретных районах важны, не столько потому, что могут являться аргументом в пользу предположения о допустимости использования принципа сохранности состава в конкретном районе, а скорее в том плане, что показывают принципиальную возможность сохранности состава пород при региональном метаморфизме. Далее это допущение необходимо проверять, причем тестированию должны подвергаться все без исключения исследуемые метаморфиты. Для этой цели целесообразно использовать различные геохимические методы.

Необходимо отметить, что геохимические методы, являясь менее точными по сравнению с геологическими наблюдениями, сами по себе не могут дать однозначного ответа на вопрос о сохранности первичного состава пород. Они лишь с той или иной степенью достоверности определяют вероятность подобного вывода, причем она тем выше, чем более многоаспектной, то есть геологически комплексной, была проверка данного предположения.

Изложенное следует иметь в виду при использовании геохимических методов для целей реконструкции первичной природы пород, то есть для

«снятия метаморфизма» и попыток установления ее дометаморфического облика. По существу, большинство методов реконструкции, применяемых сегодня в геохимии, сводятся к решению данной задачи, и их отличие состоит лишь в том, какой базовый материал был заложен в исследования, сколь многоступенчата была данная проверка и насколько надежны геохимические методики реконструкций, примененные в работе.

Большинство петрогеохимических методик распознавания протоприроды метаморфитов базируется, как правило, на сопоставлении определенным образом выбранных параметров химического состава метаморфитов и эталонных выборок неметаморфизованных пород. Характерным недостатком этих методик является перекрытие областей, занимаемых породами разных групп в признаковом пространстве, что вносит элемент неопределенности при распознавании протоприроды метаморфитов. Это необходимо учитывать при последующей реконструкции условий формирования протолитов докембрийских комплексов.

Важно также отметить, что большинство петрогеохимических методик, наиболее часто применяемых для целей реконструкции обстановки образования протолитов докембрийских комплексов, разрабатывалось изначально, как правило, для диагностики условий формирования фанерозойских образований. Поэтому их механический перенос на объекты докембрия зачастую приводит к возрастанию неопределенности результатов. Это может быть связано как с неустойчивостью некоторых признаков в ходе регионального метаморфизма, так и эволюционной специфичностью докембрийского этапа развития Земли, отраженной в виде отличий химических составов образований фанерозоя и докембрия, как это было показано нами, к примеру, для островодужных комплексов различных геологических эпох.

Поэтому авторы полагают, что при проведении параллелей между докембрийскими и фанерозойскими породными ассоциациями, генетически связанными с определенными режимами, целесообразно исходить из предположения о специфичности докембрийского периода развития планеты, с одной стороны, и некоторой общности в характере реализации геодинамической обстановки на всем протяжении геологической истории, с другой, сформулированного как положение о гомологичных рядах геодинамических режимов.

Поскольку петрогеохимические особенности часто анализируются для первично вулканических пород, охарактеризованных в литературе наиболее детально, одной из задач, стоящих перед теми, кто занимается петрогеохимическими реконструкциями, является повышение степени разрешающей способности методики, определяющей условия эндогенных

режимов и обстановки породообразования. Для этой цели может служить также привлечение данных, как по метамагматическим, так и по метаосадочным породам.

Проблема воды и водных растворов до сих пор считается одной из кардинальных проблем метаморфизма. В связи с этим исключительный интерес представляют данные **П. Эскола** о дегидратации метаморфических пород при прогрессивном метаморфизме. В докембрии Феноскандии было определено содержание H_2O в породах трех фаций. При этом были получены следующие величины: в фации зеленых сланцев – 3,15 %, амфиболитовой фации – 0,33 %, гранулитовой фации – 0,35% H_2O .

Таким образом, гранулиты в процессе своего метаморфизма потеряли около 3 % воды. Для того чтобы представить масштаб процесса дегидратации, следует напомнить, что 1 % водных растворов составляет в 1 км^3 гнейса около $2,7 \cdot 10^7$ т.

В эклогитовой фации содержание воды ничтожно. Она является глубинной границей зоны растворения, а главным источником растворенного вещества для межгранулярных растворов служат породы гранулитовой и амфиболитовой фаций. Таким образом, поставщиком воды, мигрирующей при метаморфизме в верхние коровые горизонты, представляются глубинные зоны земной коры, в которых развивается метаморфизм высокой степени.

Все изложенное относится к региональному метаморфизму. Что же касается иных метаморфических процессов, таких, к примеру, как ультраметаморфизм или гранитизация, то их роль в миграции вещества бесспорна.

Геохимический эффект гранитизации очевиден. Как было убедительно показано Н.М. Судовиковым, Д.С. Коржинским, Г. Рамбергом, огромные массы относительно легко подвижных компонентов (в первую очередь таких, как Si, K, H, O, и в меньшей степени Na) мигрируют из глубинных зон литосферы в более высокие горизонты.

Следует подчеркнуть, что геохимическая дифференциация осуществляется далеко не только в результате циркуляции межгранулярных растворов. Не меньшую, если не большую, роль играет палингенезис (анатексис), т. е. выплавление магмоподобных расплавов в результате ультраметаморфизма, но количественное сравнение этих процессов еще не проведено.

Возникающие при ультраметаморфизме магматические расплавы гранитоидного состава (как наиболее легкоплавкие) поднимаются в верхние коровые горизонты и также приводят к миграции огромных количеств гранитофильных элементов. Миграция элементов в процессе гранитизации и их перемещение при интродировании анатектических магматических масс

приводят к весьма значительному геохимическому эффекту. Достоверно оценить этот эффект мы пока не имеем возможности, так как точных количественных данных по процессам гранитизации нет.

Однако можно представить их планетарные масштабы, если учесть данные по пространственному расположению геоизотерм и геоизобар, соответствующих давлениям и температурам начала гранитизации и палингенезиса (анатексиса).

В геохимическом отношении чрезвычайно важно выяснить механизм миграции различных веществ в виде молекул, атомов и ионов. Вопросы миграции элементов в жидком состоянии при метасоматических процессах особенно детально были рассмотрены Д.С. Коржинским, который считал, что межгранулярная жидкость служит той средой, в которой происходит миграция вещества при метасоматозе.

В зависимости от динамики среды выделяются два типа метасоматоза: *диффузионной и инфильтрационный*.

При *диффузионном* метасоматозе поровые растворы остаются неподвижными. Это явление имеет место при отсутствии перепадов давления. При этом ведущим фактором (метаморфизма) метасоматоза выступает концентрация растворенного вещества: элементы (ионы, атомы, молекулы) мигрируют через неподвижные поровые растворы в сторону понижения концентрации.

При *инфильтрационном* метасоматозе миграция элементов происходит путем транспортировки их движущимся поровым раствором. Инфильтрационный метасоматоз не имеет места при отсутствии более или менее значительных перепадов давления, обуславливающих течение жидкостей. Поэтому фильтрационная миграция происходит обычно в зонах дробления, расщепления, по микротрещинам и зонам тектонических нарушений. Эти условия, естественно, определяются влиянием дислокационного метаморфизма и тектонических деформаций на ускорение процессов метаморфизма вообще и метасоматоза в частности.

Важно подчеркнуть, что при миграции вещества во время метасоматических процессов не все элементы обладают одинаковой степенью подвижности. Д.С. Коржинский впервые ввел понятие о *дифференциальной подвижности компонентов при метасоматозе* и установил следующий ряд их подвижности (подвижность падает слева направо):

H_2O , CO_2 , S, SO_3 , K_2O , Na_2O , F, CaO, O_2 , FeO, P_2O_5 , BaO, MgO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 .

Приведенный ряд элементов и их соединений ни в коем случае не является догмой. Подвижность элементов зависит от многих причин и меняется в зависимости от конкретной геологической обстановки.

В результате дифференциальной подвижности элементов при диффузионном и инфильтрационном метасоматозе растворенные вещества перемещаются на разные расстояния, что приводит к возникновению так называемой *метасоматической зональности*. Эта зональность определяется также сменой обстановки, в результате чего из раствора выпадает тот или иной компонент. Зоны такой смены обстановки принято называть *барьерами*. Барьеры можно подразделить на следующие виды.

Геохимические барьеры. В гидротермальных системах барьеры образуются в результате понижения температуры, давления, смещения глубинных восходящих растворов с подземными водами верхних структурных этажей, влияния вмещающих пород и действия многих других факторов.

Термодинамические барьеры. Гидротермальные процессы развиваются в широком интервале температур (сотни градусов) и давления, поэтому в гидротермальных системах термодинамические барьеры играют большую роль. Во многих концепциях гидротермального рудообразования ведущее значение придается понижению температуры (А.Е. Ферсман и др.).

Окислительные и восстановительные барьеры. Окислительно-восстановительные реакции играют важную роль в гидротермальных системах. Это кислородные, углеродные, углеводородные, сероводородные, водородные и иные барьеры.

Кислые и щелочные барьеры. Д.С. Коржинский наметил три главных типа рудоотложения, вызванных изменением щелочно-кислотных условий:

1. Рудоотложение на кислом барьере при понижении рН щелочных растворов, их нейтрализации.
2. Рудоотложение на щелочном барьере при повышении рН кислых растворов, их нейтрализации.
3. Рудоотложение при нейтрализации кислых растворов в стадию осаждения в результате фильтрационного эффекта.

ГЛАВА 11. ГЕОХИМИЯ ЭКЗОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Экзогенные процессы происходят на поверхности Земли и в самых верхних частях литосферы. Они обусловлены энергией солнечной радиации, явлениями рельефообразования, силой тяжести, влиянием атмосферы и гидросферы, климатическими условиями и жизнедеятельностью организмов. Основные процессы – выветривание, перемещение продуктов выветривания и образование осадочных пород и некоторых типов полезных ископаемых.

11.1. ПРОЦЕССЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Процессы выветривания представляют собой сложный комплекс явлений, состоящих из механической дезинтеграции и химического преобразования вещества, в основном разложения и превращения более сложных соединений в более простые, менее окисленных в более окисленные и часто в более растворимые.

Процессы выветривания в основном зависят от степени влажности и температуры и связанного с ними развития растительности, продукты разложения которой во влажном, жарком или прохладном климате образуют почвенные кислоты (гуминовые и фульвокислоты), активно участвующие в химических процессах выветривания.

Глубинные минералы и слагаемые ими породы в условиях земной поверхности становятся неустойчивыми и стремятся перейти в более устойчивые соединения в данных физико-химических условиях.

Начинается новый цикл миграции химических элементов, резко отличный от их миграции в эндогенных условиях, новые формы соединений, новые сочетания химических элементов.

Согласно Г. Тиррелю, процессы разложения горных пород и минералов состоят из растворения, окисления, гидратации и карбонатизации. Таким образом, химическими агентами выветривания служат вода как растворитель и оказывающая гидролизующее действие; O_2 и небольшие количества O_3 и H_2O_2 (результат грозовых разрядов) и CO_2 , с H_2O дающая H_2CO_3 .

Скорость выветривания зависит от ряда факторов. Одним из наиболее важных является химический состав выветриваемой породы. Почти мономинеральные уртиты, состоящие на 90 % из нефелина, или дуниты, состоящие почти целиком из легко разлагаемого оливина, выветриваются много быстрее, чем породы, кроме этих минералов содержащие полевой шпат, роговую обманку и др.

Очень легко выветриваются известняки, которые в водах, содержащих углекислоту, медленно растворяются, образуя легко растворимый бикарбонат кальция. Насыщенные углекислотой водные растворы в толще известняков, растворяя их, образуют карстовые пустоты.

Если среди крутопадающих пластов сланцев или кварцитов залегает пласт известняка (мрамора), на местности это выражается углублением за счет удаления более легко выветрившегося известняка. Аналогичную картину можно наблюдать для пластовой интрузии уртита, зажатой между нефелино-полевошпатовыми породами – на месте более легко выветриваемого уртита часто образуется углубление.

Наиболее трудно выветриваемыми минералами являются циркон, рутил, корунд, шпинель, касситерит; с трудом выветриваются гранат, ильменит, магнетит, монацит.

Пироксены выветриваются легче полевых шпатов, а в группе полевых шпатов натровые плагиоклазы выветриваются труднее кальциевых и труднее калиевого полевого шпата.

Альмандин более устойчив, чем кальциевые гранаты. Железистые слюды выветриваются легче магнезиальных, а биотит легче мусковита. Их выветриванию способствует листоватая структура слюды.

Сравнительно легко выветриваются сульфиды, причем разные по-разному, и скорость их зависит от их парагенезиса с другими сульфидами, потому что при этом возникают гальванические пары, и в присутствии определенных сульфидов некоторые относительно устойчивые сульфиды начинают особенно быстро разлагаться и окисляться.

Легче других выветриваются карбонаты и среди них особенно легко кальцит.

Процесс выветривания главнейших породообразующих минералов происходит стадийно, т. е. из первоначального минерала не сразу образуются конечные продукты его разложения, а согласно *принципу Оствальда* образуется ряд промежуточных соединений. Неустойчивые промежуточные соединения были названы А. Е. Ферсманом *мутабильными*.

11.2. ПЕРЕНОС И ОСАЖДЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Вещества, подвергшиеся выветриванию, как химическому, так и механическому, в виде обломков, тонкой взвеси и растворов вещества переносятся поверхностными водами на большие расстояния, в главной своей массе достигая морских бассейнов.

Перенос ветром (для песков пустыни это очень существенный фактор) происходит в отличие от водных растворов только механически и с точки зрения геохимических процессов не представляет для нас интереса. Кроме того, в количественном отношении его роль намного меньше, чем переноса в водной среде, особенно талыми водами и потоками, образовавшимися в результате сильных дождей.

Перенос водным путем. В зависимости от формы переноса Н.М. Страхов выделяет четыре различные группы веществ:

К первой группе речного стока относятся легко растворимые соли – хлориды и сульфаты: NaCl , KCl , MgSO_4 , MgCl_2 , CaSO_4 , CaCl_2 . Они присутствуют в речных водах только в виде истинных ионных растворов и никогда не образуют коллоидных растворов и механических взвесей.

Ко второй группе компонентов речного стока относятся карбонаты щелочноземельных металлов – CaCO_3 , MgCO_3 , Na_2CO_3 , а также кремнезем SiO_2 . CaCO_3 находится преимущественно в виде бикарбонатных ионов. При резком усилении механической денудации (в горных районах) появляется взвешенный кальцит. Подобным образом, по-видимому, переносится и SiO_2 . По последним данным, кремнекислота транспортируется в виде, главным образом, истинного раствора, в резко недосыщенном состоянии.

К третьей группе компонентов речного стока относятся соединения железа, марганца, фосфора, а также некоторых редких элементов (V, Cr, Ni, Co, Cu и др.). Для них характерна малая растворимость соединений в воде, поэтому наряду с истинными растворами они образуют также коллоидные растворы. Большая доля растворенного железа мигрирует как золь $\text{Fe}(\text{OH})_3^+$, защищенный коллоидным органическим веществом или золев SiO_2 . Коллоидные системы образуют также железорганические соединения (гуматы железа). Из перечисленных элементов наиболее растворимые соединения дает фосфор.

К четвертой группе компонентов речного стока относятся кварц, силикатные и алюмосиликатные минералы. Растворимость этих веществ в воде ничтожно мала и часто равна нулю. Они переносятся в реках и временных потоках двумя способами: в виде тонкой взвеси и волочением по дну более грубозернистого материала. При этом распределение минералов происходит неодинаково. Глинистые минералы – каолинит, гидрослюда, монтмориллонит, а также цеолиты переносятся преимущественно во взвешенном состоянии, так как могут расщепляться на мелкие чешуйки. Кварц, полевой шпат и минералы тяжелой фракции переносятся путем волочения по дну, как и крупные обломки горных пород.

Исследования Н.М. Страхова и его сотрудников показали, что в природе имеет место отчетливая зависимость форм переноса элементов от общей массы взвешенного материала. Так, *с увеличением общей массы возрастает роль взвесей, и при некоторых условиях каждый из элементов начинает мигрировать главным образом или даже в подавляющей степени во взвешенном состоянии, а не в виде растворов.* Согласно Н.М. Страхову, «чем интенсивнее выражено химическое выветривание на континентах, тем резче обозначается сдвиг всех элементов в пелагическую зону тонкозернистых глинисто-карбонатных илов». Соответственно, такие элементы, как Fe, Mn, P, V, Cl, Co, Cu, Pb, Zn, Be и другие, переходят в раствор, причем песчано-алевритовые породы ими обедняются, а тонкозернистые глинисто-карбонатные, сорбируя на себе эти элементы, ими обогащаются.

В то же время переход к миграциям в виде взвесей у разных элементов осуществляется при неодинаковых общих массах взвесей. Для всех изученных элементов Н.М. Страхов дает следующий ряд:



Первый член V ряда мигрирует преимущественно в виде взвесей. Cr, Ni, Be, Ga, Zn также практически переносятся в составе взвесей, но образуют и растворы, хотя количество их растворенных форм невелико по отношению к взвешенным. По мере перемещения в ряду слева направо роль растворов в миграции элементов все возрастает.

Поведение химических элементов в зоне гипергенеза с точки зрения последовательности их выпадения в осадок лучше всего характеризуется схемой, предложенной В.М. Гольдшмидтом в 1933 г. которая в 1937 г. была дополнена В.В. Щербиной, а в 1952 г. – польским геохимиком К. Смуликовским (рис. 14):

1) *резидюаты* – остающиеся на месте: кварц и кремнекислота, выпавшая при разложении силикатов на месте их разложения. Сюда должны быть отнесены коры выветривания и элювиальные россыпи;

2) *гидролизаты* – осадки, образовавшиеся из легко гидролизующихся соединений. Это – алюминий, титан, цирконий и родственные им элементы: галлий, бериллий и т. д., характеризующиеся гидроокисной формой нахождения: бокситы (бемит, диаспор, гидраргиллит), гидроокись титана, легко теряющая воду и при этом переходящая в анатаз и брукит; цирконий, образующий бадделеит $ZrO_2 \cdot n H_2O$ при дегидратации его гидроокиси, и др. Сюда же относятся каолинит $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$, получающийся при гидролизе алюмосиликатов, и сходные с ним минералы;

3) *оксидаты* – осадки, образовавшиеся в результате окисления более низковалентных соединений: сначала гидроокислы Fe^{+3} , а затем MnO_2 ;

4) карбонаты CaCO_3 и MgCO_3 , образующиеся из растворов при их нейтрализации или ошелачивании;

5) эвапориты – выпадающие в осадок путем испарения раствора Na, Mg и K. Вместе с ними такие элементы, как Rb, Tl, Cs, а из анионов Br, J и бораты.

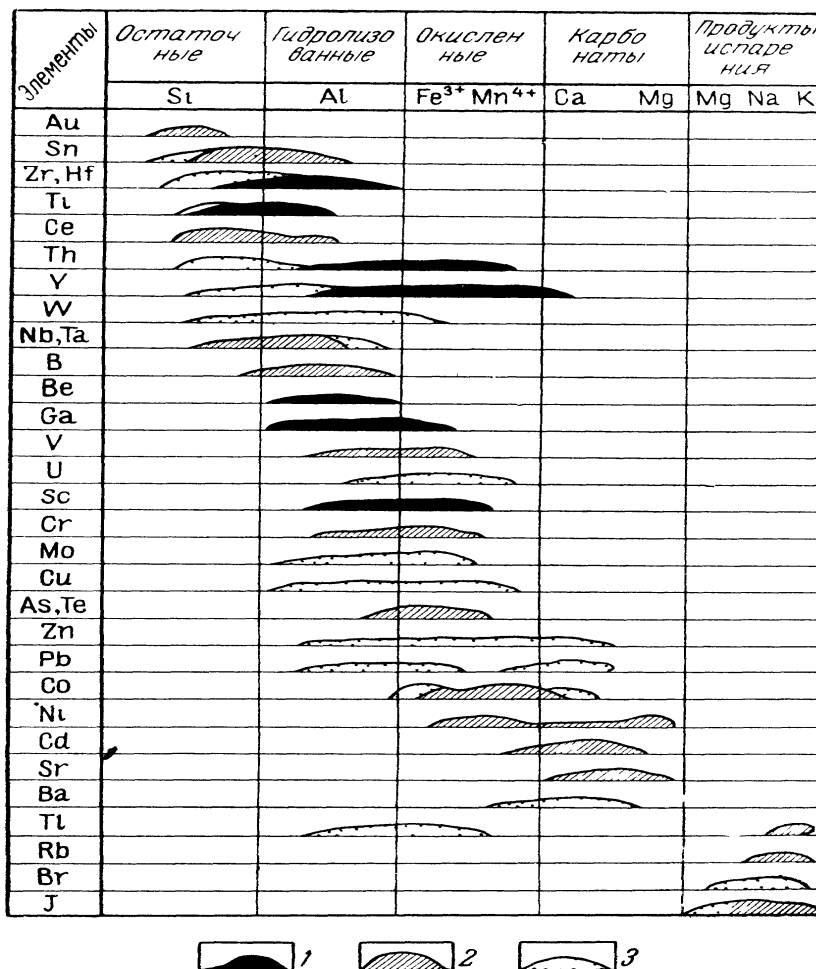


Рис. 14. Последовательность выпадения осадков 1 – по В.М. Гольдшмидту, 2 – по разным авторам 3 – по К. Смуликовскому (по материалам В.В. Щербины)

Нетрудно заметить, что эта последовательность полностью отражает старую классическую последовательность осаждения (и определения) главных элементов в силикатном анализе: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , CaO , MgO , Na_2O , K_2O или, иначе, последовательность выпадения в осадок при нейтрализации кислого раствора. Геологически она отвечает последовательности степени удаленности осадка от источника выноса.

11.3. ВЛИЯНИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ И ТЕКТОНИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ЭКЗОГЕНЕЗ

Климатический и тектонический факторы оказывают существенное влияние на ход экзогенных процессов.

В зависимости от среднегодовой температуры и влажности можно выделить два наиболее контрастных типа выветривания: гумидный (сырой, влажный), характерный для умеренного климата с большой влажностью, и аридный (безводный), характерный для жаркого сухого климата

При *гумидном выветривании*, благодаря обилию влаги, полнее протекают процессы выщелачивания, растворения и гидролиза. При разложении растительных остатков образуется большое количество почвенных кислот и других органических соединений, создающих кислую среду выветривания и восстановительные условия. Напомним, что при прочих равных условиях соединения Fe^{+2} , Mn^{+2} и ряда других низковалентных ионов обладают большим числом растворимых соединений и меньшей способностью к гидролизу, чем Fe^{+3} и Mn^{+4} .

Кроме того, образующиеся при разложении растительных остатков органические кислоты с трех- и четырехвалентными катионами (Al^{+3} , Fe^{+3} , Ti^{+4} , Zr^{+4} и т. д.) дают комплексные анионы, в форме которых эти элементы становятся более устойчивыми в растворах, менее подверженными гидролизу и тем самым повышается их миграционная способность. Участие органических соединений гумидной зоны накладывает на геохимию процессов существенный отпечаток.

В случае *аридного выветривания* в сухом жарком климате со слабым растительным покровом реакции носят щелочной характер. Многие из них протекают при недостатке влаги, поэтому перенос новообразующихся веществ происходит на меньшие расстояния. Малорастворимые соединения, которые при обилии влаги перешли бы в раствор, в аридных условиях остаются нерастворенными, несмотря даже на то, что при более высокой температуре, как правило, вещества растворяются лучше.

Создающаяся в аридных условиях щелочная среда способствует щелочному растворению Si, Al, Cr и др. в виде Na_2SiO_3 или NaAlO_2 и т. д. В силу того, что в щелочной среде окислительно-восстановительные потенциалы ионов сильно снижены, окисляющее действие кислорода воздуха более интенсивно и FeO , MnO , Cr_2O_3 , UO_2 , MoO_2 стремятся перейти в Fe_3O_3 , MnO_3 , CrO_3 , UO_3 , MoO_3 .

Таким образом, резко изменяется геохимия процесса. Если для гумидной зоны характерны комплексные соединения с органическими аддендами, то в условиях щелочной среды аридной зоны происходит поглощение углекислоты из атмосферы с образованием легко растворимых щелочных карбонатов Na_2CO_3 и K_2CO_3 , в присутствии которых образуются легко растворимые комплексные карбонатные анионы Sc, Y, U, Th, Cu.

Нетрудно видеть, что одни и те же элементы в гумидных и аридных условиях ведут себя совершенно различно, образуют различные соединения, по-разному растворяются и мигрируют, поэтому и осадкообразование в этих областях существенно различно.

Таково влияние климатического фактора, но не меньшее влияние оказывает и тектонический фактор. Осадкообразование на платформах и в складчатых областях резко различно, более того, даже в переходных областях отличается от платформенного и геосинклинального типа осадкообразования.

Тектонически устойчивые области (платформы) характеризуются пологим, слаборасчлененным рельефом, умеренным климатом, относительно мало изменяющимся в пределах области, что обуславливает постепенность изменений условий среды и длительность процессов выветривания.

Отсутствие глубоких заполняющихся осадками впадин способствует переносу обломков выветрелых пород на большие расстояния. В течение этого времени успевают произойти их полное химическое разложение с образованием осадков чистых кварцевых песков вместо полимиктовых или аркозовых песчаников с неполностью разложившимся материалом в случае быстрого сноса и отложения.

Глубоко прошедшие процессы выветривания (гумидного или аридного) обуславливают преобладание хемогенного материала над обломочным. Выделившаяся при разложении полевых шпатов SiO_2 , отлагается в виде хемогенных кремнистых отложений, не «разбавленных» обломочным материалом. В результате малой скорости отложения мощность формаций бывает небольшой (десятки метров) и выдержанной. Осадочные образования хорошо отсортированы и отдифференцированы.

В качестве характерных формаций могут быть названы:

- чистые кварцевые пески и песчаники, не содержащие зерен полевых шпатов и других относительно легко выветривающихся минералов;
- типичные, преимущественно каолиновые в гумидном климате и монтмориллонитовые глины в аридном;
- для платформ очень типичны чистые известняки и иногда доломиты;
- маломощные угленосные толщи; их мощность увеличивается на окраинах платформ к переходным областям, где образуются нефтематеринские и соленосные формации;
- железорудные формации – континентальные элювиальные; в гумидных условиях – типа озерных и болотных руд; в аридных условиях – железистые коры выветривания на гипербазитах;

- континентальные бокситы образуются среди песчано-глинистых пород.

Тектонически неустойчивые (подвижные, складчатые) области характеризуются поднятиями и опусканиями с образованием гор и впадин (долины, бассейны), сильнорасчлененным рельефом и для высокогорных областей – резким колебанием быстро изменяющихся климатических условий, часто с отчетливо выраженными гумидными – в залесенных частях склонов гор и аридными условиями у их подножий или в межгорных впадинах.

Однако в силу большой скорости эрозии и быстрого сноса осадочного материала, который не успевает полностью подвергнуться химическому выветриванию, климатические условия (гумидные или аридные) в этом случае сказываются значительно меньше, чем в случае платформенных областей.

Наличие глубоких впадин препятствует переносу обломков на большие расстояния. Обломки не успевают подвергнуться значительному химическому выветриванию и часто остаются плохо отсортированными в силу большой скорости образования осадков. Обломочный материал резко преобладает над хомогенным.

Благодаря большой скорости отложения мощности формации бывают очень большими (тысячи метров) и сильно изменяются вкрест простираения. Слабое развитие химического выветривания и быстрый снос препятствуют развитию коры выветривания. Если в благоприятных условиях она и развивается, то имеет небольшую мощность и локальное распространение. Преобладание обломочного материала и плохая его отсортированность способствуют образованию конгломератов полимиктового состава, характерные для эпохи закрытия геосинклиналей, после образования флишевых, а затем молассовых формаций, которые, как и вулканогенные формации (туфы и т. д.), отсутствуют в платформенных областях. Пески и песчаники представлены полимиктовыми разностями (граувакки и аркозы).

Глинистые и песчано-глинистые отложения имеют пестрый минеральный состав, часто обладают очень большой мощностью (алевритовые аргиллиты и сланцы).

Известняки различного состава, часто кремнистые, хотя и встречаются в геосинклинальных областях, но, по Н.М. Страхову, более типичны для платформенных областей.

Угленосные и соленосные формации не типичны, а нефтематеринские формации хотя и возникают, но более типичны для переходных областей.

Для окраин геосинклинальных областей характерны прибрежно-морские железорудные формации и прибрежно-морские бокситы.

11.4. ГЕОХИМИЯ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ

Корой выветривания мы называем породы, измененные в результате воздействия атмосферных агентов, почвенных и грунтовых вод, грунтового воздуха и жизнедеятельности организмов. В последние годы признается возможным и существенным участие в формировании кор выветривания эндогенного фактора в виде поствулканических и других гидротермальных растворов (Б.М. Михайлов). Следует отметить, что это не меняет представления о корах выветривания как об экзогенных образованиях, поскольку они формируются во взаимодействии с атмосферой в поверхностной зоне коры.

Почвы являются самой верхней и часто более молодой частью коры выветривания. В почве жизнедеятельность организмов является преобладающим фактором. Хотя почвы тесно связаны с нижележащей зоной – собственно корой выветривания, они обладают рядом специфических особенностей развития и поэтому не входят в наше рассмотрение.

Древняя кора выветривания есть результат сложных гипергенных процессов, протекавших на континентах в геологическом прошлом среди иных климатических и гидрогеологических условий, по сравнению с существующими в настоящее время на тех же участках земли. Изучение процессов выветривания в современных условиях помогает понять, как они происходили в древние времена.

При образовании древних кор выветривания, особенно допалеозойских, участие растительных организмов имело несравненно меньшее значение, чем при современных почвообразовательных процессах. В продуктах, образовавшихся в результате древнего выветривания, гумусового горизонта или органического вещества обычно не наблюдается. Однако биохимические процессы, несомненно, участвовали в разложении пород и здесь (Вернадский, 1940), хотя неорганическое выветривание имело преобладающее значение.

Породы древних кор выветривания образуют особую геологическую формацию, отличающуюся от пород, из которых она произошла, как своим минералогическим составом, так и текстурой и положением в стратиграфическом разрезе. Отличительной чертой коры выветривания является вертикальная зональность химического и минералогического состава и строения, отсутствующая в породах иного происхождения.

Существуют различные типы коры выветривания. Удобнее всего разделить их на *первичные* (автохтонные), или остаточные, и *вторичные* (аллохтонные), или переотложенные. Первичная кора формируется целиком или частично на месте тех пород, за счет которых она образовалась; вторичная возникает путем переотложения продуктов первичной коры.

Изучение первичных кор приводит к необходимости выделения преобразованного, или наложенного, типа коры выветривания. Только в том случае, когда минеральный состав продуктов переотложения остается совсем или почти неизменным, т. е. когда имеет место простое механическое перемещение, а не механическая и химическая дифференциация продуктов выветривания, мы имеем право говорить о переотложенной коре.

Нередко движение подземных вод носит сифонный характер, поступление их в выветривающиеся породы начинается далеко от точки обнаружения этой коры. Разложение пород под ранее захороненными угольными горизонтами и покрывающими их породами связано с доступом к этим горизонтам кислорода, содержащегося в воздухе или кислорода, растворенного в водах. Этими и другими аналогичными путями образуются *закрытые* коры в противоположность *открытым* корам, непосредственно выходящим на поверхность. Различают также *площадную* кору выветривания и *линейную*. Первая занимает более или менее большие пространства без заметной ориентировки в каком-либо направлении, вторая – меньшие пространства, вытянутые вдоль контактов, трещинных систем, пиритизированных зон, гидрогермальными измененными породами и т. д. Линейные коры нередко представляют собой часть площадной коры, оставшуюся после ее размыва.

Классификация кор выветривания и отдельных ее подтипов наиболее подробно приведена в работах Н.М. Страхова. Состав кор выветривания различен и зависит от первоначального состава горной породы и физико-географических условий выветривания.

Процесс образования кор выветривания – это длительный геологический и геохимический процесс, протекавший с момента образования твердой земной коры, в связи с чем различают современные (т. е. элювий) и древние ископаемые коры выветривания. Подобно другим гипергенным образованиям, ископаемые коры выветривания подвергаются эпигенетическим, а иногда и метасоматическим изменениям, в связи с чем химический состав таких пород заметно отклоняется от первоначального состава коры выветривания.

Условия разложения пород на разной глубине разные: к низу разложение ослабевает, среда становится все более щелочной, содержание кислорода с глубиной уменьшается; просачивающиеся воды становятся все более насыщенными минеральными солями, их агрессивность падает (в зоне насыщения).

В корках выветривания наблюдается более или менее отчетливо выраженная зональность: вверху – минералы, являющиеся нерастворимыми конечными продуктами разложения породы (каолинит, хлорит, тальк), глубже

– промежуточные (гидслюды, серицит), постепенно сменяющиеся неизменными минералами первичных горных пород.

Хорошо сформированная кора выветривания обладает ясной вертикальной зональностью. Чем глубже, тем отчетливее отражается на продуктах выветривания минеральный и химический состав исходных пород. Отдельные зоны отражают различные стадии выветривания, разную степень разложения пород. Мощность отдельных зон различна.

Процессы разложения, кроме окисления или восстановления, выражаются в гидратации, выщелачивании и гидролизе силикатов, гидратации окислов и выщелачивании карбонатов или сульфатов, образовавшихся в условиях выветривания.

В самой верхней зоне, наиболее близкой к поверхности, развиваются процессы окисления и заканчиваются процессы гидролиза. Здесь образуются конечные продукты разложения: гидроокислы железа, марганца и титана, а в субтропиках и тропиках – и алюминия.

Под ней следует зона гидролиза, конечного выщелачивания и начала окисления; силикаты при этом окончательно освобождаются от щелочей и щелочных земель, начинают распадаться на гидроокислы и кремнекислоту, минералы закиси железа частично окисляются, происходит предельное накопление водных силикатов глинозема и железа (глинистых минералов).

Ниже следует зона, где происходит главным образом выщелачивание оснований силикатов и кончается гидратация минералов, не успевших пройти этот процесс в нижележащей зоне гидратации.

Конечными остаточными продуктами разложения в коре выветривания являются гидроокислы железа, алюминия, марганца, титана, глинистые минералы, кремнезем (халцедон, кварц, опал), в некоторых случаях – карбонаты (кальцит, арагонит, магнезит) и даже сульфаты. Все эти продукты являются конечными только в определенных климатических условиях выветривания, в других они могут быть промежуточными.

К наиболее характерным реликтовым первичным минералам относятся титаномагнетит (ильменит), рутил, магнетит, хромшпинелиды, кварц, нередко тальк, циркон и турмалин.

11.5. ГЕОХИМИЯ ДИАГЕНЕЗА

Образовавшийся на дне водоема осадок еще не представляет собой осадочную горную породу. В нее он превращается в результате довольно сложных *диагенетических преобразований* (или диагенеза), заключающихся в комплексе химических и физико-химических явлений, приводящих

к минералообразованию и литификации. Основными чертами диагенеза, по Н.М. Страхову и группе его соавторов, являются:

- 1) интенсивное минералообразование из «сырого» осевшего материала;
- 2) отчетливое количественное перераспределение веществ в массе осадка;
- 3) литификация – превращение отложений в осадочную породу в результате дегидратации, перекристаллизации (превращение неустойчивых минералов в более устойчивые), уплотнения, цементации частиц отлагающимся между ними веществом.

Различают ранний диагенез – превращение осадка в породу и поздний диагенез – процессы превращения, происходящие в уже сформировавшейся осадочной породе без заметного привноса материала извне. Если такой привнос происходит, то это уже будет не диагенез, а эпигенез.

ГЛАВА 12. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ГЕОХИМИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Геохимическое изучение месторождений должно проводиться в тесном контакте с другими геологическими исследованиями, быть связано с наукой о рудных месторождениях, минералогией, стратиграфией, тектоникой, литологией, петрографией, геоморфологией и т. д.

Геохимия рудного месторождения – это история концентрации и рассеяния химических элементов в пространстве его рудного поля. Геохимическая характеристика рудного месторождения включает следующие важнейшие вопросы:

1. Кларки концентрации элементов на месторождении.
2. Формы нахождения элементов в рудах и ореолах.
3. Парагенные ассоциации элементов в минералах, породах, рудах, месторождениях и рудных поясах. Генезис этих ассоциаций.
4. Современные и бывшие геохимические процессы (обстановки) на месторождении и его рудном поле. Геохимическая зональность.
5. Геохимические барьеры.
6. Историческая и региональная геохимия месторождений.
7. Геохимические основы прогнозирования и геохимические методы поисков месторождений.

Кларки и рудообразование. Понятие о кларке долгое время не использовалось при анализе рудообразования. Вместе с тем оно является одним из основных при изучении геохимии рудных месторождений, так как от величины кларка во многом зависит число минералов и генетических типов месторождений, их запасы, содержание в рудах и т. д. Напомним, что *кларк концентрации (КК)* – это отношение содержания элемента в данной системе к его кларку в земной коре.

В табл. 6. приведены *КК* элементов в богатых рудах. Исключительно велики *КК* для ртути, золота, сурьмы. Естественно, что для элементов с высокими кларками (Fe, Mg, Al и т. д.) *КК* не могут быть столь значительны, так как содержание элемента в руде не может превышать 100 %. Для алюминия, например, *КК* равен 5,5; для железа – 7; для магния – 4,6; для кремния – 1,6 и т. д.

Но и для многих редких рассеянных элементов *КК* невелики. Например, для галлия ($K = 1,9 \cdot 10^{-3} \%$) $КК = 5,2$, для церия ($K = 7 \cdot 10^{-3} \%$) $КК = 5,7$; и т. д. Очевидно, если ртуть, сурьма, золото, олово, вольфрам и т. д. обладают большой способностью к концентрации в земной коре, то галлий, церий и другие редкие рассеянные элементы концентрируются слабо. Они почти не

образуют собственных месторождений, содержание их в рудах не намного выше кларка, собственные минералы отсутствуют или их число очень мало, а сами минералы крайне редки.

Таблица 6

Кларки концентраций элементов в бедных и богатых рудах (по А.И. Перельману)

Кларки	Бедные руды	Богатые руды	Импульс миграции $u = \ln KK$
1–10	Fe	Mg, K	0–2,3
10–100	Mn, Co, V	Fe, Zr, Ti, Na, Ca	2,3–4,6
100–500	Cu, Ni, Ta, U	Mn, V	4,6–6,2
500–1 000	Pb	Cu, Ni, TR, Ge,	6,2–6,9
1000–10 000	Sn, Mo, W, Au, Pt	Sr, Tl, Ba Cr, Pb, Co, U, Ta,	6,9–9,2
10 000–100 000	Sb, Hg	S, Cl Sn, W, Mo, Au, Pt	9,2–11,5
Больше 100 000		Sb, Hg	> 11,5

Импульсы миграции (u) для рудообразования, равные $\ln KK$, изменяются сравнительно в небольших пределах. Так, для ртути u равен 13,7; меди – 5,98; скандия – 2,3; железа – 1,9; магния – 1. Таким образом, хотя кларки концентрации элементов в рудах колеблются в сотни тысяч раз, импульсы миграции меняются сравнительно слабо – в пределах одного порядка. Это связано с тем, что кларки концентрации входят в их формулу под знаком логарифма.

Интенсивность рудообразования P_x выражается формулой

$$P_x = u / t.$$

Основные различия в интенсивности рудообразования определяются временем процесса, так как KK входит в формулу P_x под знаком логарифма.

Минимальные содержания элементов в руде также обнаруживают связь с их кларками и химическими свойствами. Так, для черных металлов, по В.И. Смирнову, минимальное содержание в руде равно 20–25 %, для цветных – 0,5–1,0 %, для редких – 0,1–0,2 %, для благородных – 0,0005 %.

С величиной KK элемента в рудах связано и разнообразие генетических типов месторождений. В природе существует много процессов, приводящих к увеличению концентрации элемента в несколько раз и мало – в десятки и сотни тысяч раз. Так, KK железа в рудах близок к 7. Процессы, которые

приводят к семикратному накоплению железа, осуществляются и при высоких температурах земных глубин, и на земной поверхности. Поэтому известно много генетических типов месторождений железа: железистые кварциты Курской магнитной аномалии и Кривого Рога, магматические титато-магнетитовые, скарновые контактово-метасоматические, гидротермальные месторождения, железные шляпы сульфидных руд, сидеритовые осадочные руды, остаточные латеритные руды коры выветривания ультраосновных пород и т. д.

Иные соотношения характерны для ртути, KK которой в богатых рудах равен 880 000. В отличие от железа для ртути неизвестны магматические и гипергенные месторождения, руды этого металла образуются только в гидротермальных низкотемпературных условиях. Если бы промышленность использовала руды с $KK = 7$ (как у железа), т. е. содержащие $6 \cdot 10^{-5} \%$ ртути, то число генетических типов ртутных месторождений резко бы возросло. По этой же причине ограничено число генетических типов рудных месторождений олова, свинца, цинка и других металлов, хотя число природных тел, в которых KK этих элементов близки к 10 (как у железа), весьма значительно.

Для образования месторождений требуется лишь небольшая часть химических элементов, заключенных в горных породах. Естественно, что образование руд вероятнее за счет извлечения элементов из обогащенных ими пород и магм. Повышенное содержание рудных элементов в горных породах в ряде случаев служит региональным геохимическим поисковым критерием. Следует при этом иметь в виду давно установленное эмпирическое обобщение: непромышленных рудопроявлений во много раз больше, чем месторождений, а среди последних средние и мелкие преобладают над крупными.

Главная задача поисков – обнаружение уникальных и крупных месторождений. В результате поисков обнаруживается огромное количество рудопроявлений и аномалий. Число рудопроявлений данного генетического типа, как правило, на порядок и более превышает число промышленных месторождений. Так, в Приуралье, Донбассе и Казахстане известны тысячи рудопроявлений типа медистых песчаников, но число промышленных объектов измеряется единицами.

ГЛАВА 13. НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕХНОГЕНЕЗА

Геохимическую деятельность человечества А.Е. Ферсман в 1922 г. предложил именовать *техногенезом*. Ученый анализировал эти процессы с общих методологических позиций геохимии, выяснял, как зависит

использование химических элементов человеком от их положения в периодической системе, размеров атомов и ионов, кларков.

Та часть нашей планеты, которая охвачена техногенезом, представляет собой особую сложную систему – *ноосферу*. Термин введен в науку в 1927 г. французским ученым и философом **Е. Леруа**, который развивал учение о ноосфере совместно с геологом и палеонтологом **Тейяр де Шарденом**. Теоретической основой данной концепции послужили лекции В.И. Вернадского о биосфере в Сорбонне в 1922–1923 гг. Он создал учение о ноосфере, как оболочке Земли, результате развития биосферы.

Существует принципиальное различие между геохимической деятельностью человека и других организмов. Последние влияют на окружающую природу через обмен веществ – фотосинтез, дыхание и т. д. Человек также участвует в подобных процессах, но эта его геохимическая роль невелика. Биомасса населения земного шара не идет ни в какое сравнение с биомассой ландшафтов. По ориентировочным подсчетам масса человечества составляет $n 10^8$ т, т. е. эквивалентна биомассе тайги на площади 6 000 км². И все же человечество является мощной геохимической силой, преобразующей природу.

Эта роль человека связана с его общественной производственной деятельностью.

В ноосфере происходит грандиозное перемещение атомов, их рассеяние и концентрация. С продукцией сельского хозяйства и промышленности атомы мигрируют по разным областям и странам. В течение немногих лет рассеиваются месторождения полезных ископаемых, накопленные природой за миллионы лет.

Ноосфере свойственны и механическая, и физико-химическая, и биогенная миграция, но не они определяют ее своеобразие. Главную роль в ноосфере играет техногенная миграция.

В первобытном обществе эффект техногенеза был незначительным. В крупных государствах античного мира, коренным образом изменившим природу долин Нила (Египет), Амударьи (Хорезм), Тигра и Евфрата (Вавилония) и т. д., техногенез стал уже важным геохимическим фактором. Поэтому этап геологической истории, начавшийся около 8 000 лет назад, некоторые исследователи предложили называть *технозойским* или *техногеом*.

Исследования по геохимии ноосферы и техногенеза являются теоретической основой рационального использования природных ресурсов, охраны природы и борьбы с загрязнением окружающей среды.

Процессы техногенной миграции отчетливо разделяются на две большие группы:

- унаследованные от биосферы, хотя и претерпевшие изменение;
- чуждые биосфере, никогда в ней не существовавшие.

К первой группе относятся биологический круговорот атомов, круговорот воды, рассеяние элементов при отработке месторождений полезных ископаемых, распыление вещества и многие другие процессы. При их изучении можно использовать понятия и методы, разработанные для анализа природных процессов.

Техногенная миграция второго типа находится в резком противоречии с природными условиями. Так, характерное для ноосферы металлическое состояние Fe, Ni, Cr, V и многих других элементов не соответствует физико-химическим условиям земной коры. Человек здесь уменьшает энтропию, ему приходится тратить много энергии, чтобы получить и содержать данные элементы в свободном состоянии. Ни в одной системе космоса мы не встречаемся с такими реакциями, которые бы шли столь очевидно в разрез с законом энтропии, отмечал А.Е. Ферсман.

Во все большем количестве в ноосфере изготавливаются химические соединения, никогда в биосфере не существовавшие и обладающие свойствами, не известными у природных материалов (искусственные полимеры, пластмассы и др.). Новым для земной коры является и производство атомной энергии, радиоактивных изотопов.

Для характеристики процессов второй группы недостаточен существующий понятийный аппарат геохимии и старые методы. Необходимы новые понятия и новые подходы к исследованию.

13.1. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В НООСФЕРЕ И ТЕХНОФИЛЬНОСТЬ

В 1915 г. В.И. Вернадский подсчитал, что в античную эпоху использовалось лишь 19 элементов, в XVIII в. – 28, в XIX – 50, а в начале XX в. – 60. Спустя полвека стали использоваться все 89 химических элементов, известных в земной коре. Началось получение и частичное использование элементов, отсутствующих в земной коре, – Pu (плутоний), Np (нептуний), Cf (калифорния) и т. д.

Характерна общая тенденция процесса: в начале использовались преимущественно природные вещества – минералы, в том числе самородные элементы (Au, S и т. д.). В дальнейшем человечество стало синтезировать новые соединения этих элементов, а также получать их в чистом виде

(металлургия железа, свинца, цинка и т. д.). Наконец, в XX в. началось использование изотопов.

Количество добываемых элементов далеко неодинаково. Так, ежегодная добыча углерода измеряется миллиардами тонн, железа – сотнями миллионов, меди – миллионами, ртути – тысячами и платины – десятками тонн. Различия обусловлены многими причинами. Несомненно, имеют значение свойства элементов и технология получения. Алюминий и титан, например, практически не использовались до XX в., так как технология их извлечения из минералов была слишком сложной и дорогой. Большую роль играет и способность элемента к концентрации в земной коре – образованию месторождений. Так, ртуть образует месторождения с большими запасами, и этот редкий металл использовался еще в древности. И еще один фактор – распространенность элементов, их кларки. Действительно, как бы золото ни было ценно для человечества, его добыча никогда не сравняется с добычей железа, так как кларк железа больше кларка золота в 10 миллионов раз.

Кремний и германий – химические аналоги, и GeO_2 похож на SiO_2 . Но кремний – второй по распространенности элемент, а германий встречается редко. Поэтому кремний, вернее его соединения, – основа строительства (кирпич, бетон, цемент и т. д.), а германий добывается в ничтожном количестве.

Исключительная роль железа в ноосфере (XIX столетие – «железный век») связана не только с его свойствами, но и с большим кларком. Поэтому рационально измерять добычу элементов в единицах кларков. Эта величина называется *технофильностью элементов* (А. И. Перельман) T (рис. 15). Она равна отношению ежегодной добычи элемента D к его кларку в земной коре K :

$$T = \frac{D}{K}.$$

Рассмотрим химически родственные элементы – Fe, Mn и Cu, Ag. Они добываются в разных количествах, имеют различные кларки. Расчеты технофильностей дают следующие величины: $T_{\text{Fe}} = 6,6 \cdot 10^7$; $T_{\text{Mn}} = 6 \cdot 10^7$; $T_{\text{Cu}} = 1,1 \cdot 10^9$; $T_{\text{Ag}} = 1,1 \cdot 10^9$. Следовательно, в единицах кларков человечество извлекает из недр Fe и Mn, а также Cu и Ag с равной интенсивностью, т. е. пропорционально распространенности этих металлов в земной коре. Технофильность их одинакова.

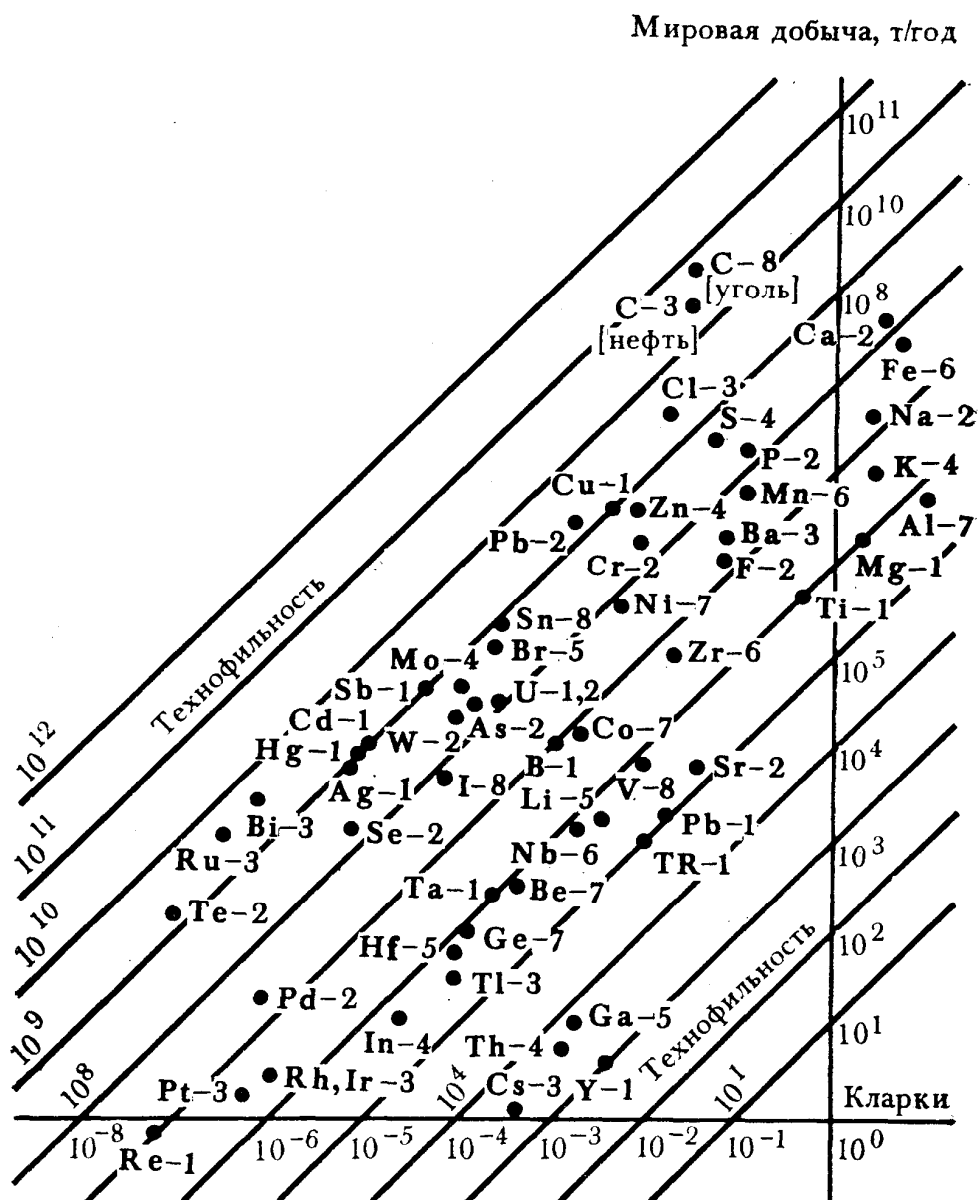


Рис.15. Технофильность элементов (по А. И. Перельману)

Многие химические элементы-аналоги с разными кларками и размерами добычи обладают одинаковой или близкой технофильностью: Cd и Hg, Ta и Nb, U и Mo, Ti и Zr и т. д. Есть и различия: Cl и F, K и Na, Ca и Mg и т. д.

Несомненно, что добыча элементов складывалась стихийно в зависимости от экономических условий, технического прогресса, обнаружения месторождений. Однако «регулирующая» роль кларка проявляется отчетливо. Технофильность элементов можно рассчитывать для отдельной страны, группы стран, всего мира. Естественно, что она очень динамична. Технофильность включает не только использование свободного элемента, но и его соединений, однако расчет ведется на элемент. Самым технофильным элементом является углерод, у которого $T = 8 \cdot 10^{10}$ для угля и $3 \cdot 10^{10}$ для нефти, а в сумме $1,1 \cdot 10^{11}$.

Возможно, к настоящему времени эти цифры несколько изменились, но сам принцип и тенденции сохранились.

Уголь и нефть в основном используются как источники энергии. Применение их в химической промышленности по массе невелико. Следовательно, максимальная технофильность углерода отражает огромную важность энергии для цивилизации: для того чтобы использовать вещество, необходимо в первую очередь добыть энергию, т. е. обеспечить опережающее развитие энергетики.

Анализ технофильности позволяет прогнозировать добычу элементов. Например, добыча Mg по размерам сильно отстает от добычи других щелочноземельных элементов. Это свидетельствует о слабом использовании магния человечеством, т. е. о том, что в ближайшем будущем оно, вероятно, сильно возрастет.

Технофильность элементов колеблется в миллионы раз, а контрасты в кларках составляют многие миллиарды. Следовательно, человеческая деятельность направлена к уменьшению геохимической контрастности ноосферы по сравнению с биосферой и земной корой.

В техногенных системах накапливаются наиболее технофильные элементы: человечество «перекачивает» на земную поверхность из глубин элементы рудных месторождений.

13.2. ТЕХНОГЕННЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ.

Размеры техногенных аномалий колеблются в очень широких пределах. Аномалии, охватывающие весь земной шар или большую его часть, могут быть названы *глобальными*. Их примером служит повышенное содержание CO₂ в атмосфере в результате сжигания угля и нефти или накопление Sr⁹⁰ после ядерных взрывов. *Региональные аномалии* распространяются на части материков, отдельные страны, зоны, области, провинции. Они возникают в результате применения минеральных удобрений, ядохимикатов и т. д. *Локальные аномалии* связаны с конкретным эпицентром (рудником, заводом и т.д.), их радиус не превышает десятков километров. К локальным аномалиям относятся, например, повышенное содержание металлов в почвах и водах вокруг некоторых металлургических комбинатов. Пространство, занимаемое локальной аномалией, следует называть *техногенным ореолом рассеяния*.

По отношению к окружающей среде техногенные аномалии делятся на три типа:

1. *Полезные аномалии*, улучшающие окружающую среду, делающие ее более пригодной для жизни человека. Их примером служит повышенное

содержание кальция в районах известкования кислых почв. На создание полезных аномалий направлено йодирование поваренной соли в районах развития эндемического зоба, фторирование питьевой воды в городах с широким распространением кариеса, применение молибденовых, борных, цинковых и других микроудобрений, кобальтовой и прочей подкормки домашних животных.

2. *Вредные техногенные аномалии*, ухудшающие условия существования человека, растений и животных. Эти аномалии привлекают большое внимание в связи с загрязнением окружающей среды.

3. *Нейтральные техногенные аномалии*, не оказывающие влияния на здоровье. Так, концентрация железа и алюминия в городах не служит химической причиной, влияющей на здоровье человека, растений или животных.

13.3. ПРОБЛЕМА ГЛОБАЛЬНОГО ИЗМЕНЕНИЯ КЛИМАТА

В настоящее время основными направлениями развития энергетики являются теплоэнергетика и атомная энергетика, меньшее значение имеет гидроэнергетика. Человечество овладевает глубинным теплом Земли, имеются проекты прямого использования солнечной энергии, кинетической энергии вращения Земли и т. д., сулящие резкий рост энерговооруженности человечества.

Если первобытный человек ежедневно расходовал на работу 2–3 ккал, то после покорения огня, появления земледелия и животноводства расход энергии увеличился до 10 ккал, а после освоения гидроэнергии, газа, нефти и угля он почти достиг 200 ккал. При этом надо учитывать, что население Земли за истекшее время также значительно увеличилось.

Одна часть используемой в ноосфере энергии производит работу, другая, в соответствии со вторым законом термодинамики, неизбежно обесценивается и выделяется в виде тепла, которое вызывает разогревание ноосферы. Пока эффект разогревания невелик – в 25 тыс. раз меньше солнечной радиации. Однако в крупных городах техногенное тепло (например, в Лос-Анджелесе) уже достигает 5 % от солнечного излучения. В зимнее время температура воздуха на улицах больших городов на несколько градусов выше, чем в окружающей сельской местности. В городах с населением от 100 до 500 тыс. человек средняя годовая температура выше на 1°C, свыше миллиона – на 1,3–1,5°C. Главная причина повышения температуры в городах – отопление жилых домов и промышленных предприятий.

Увеличение производства энергии от 4 до 10 % в год приведет к тому, что через 100–200 лет количество тепла, создаваемого человеком, будет сравнимо с величиной радиационного баланса всей поверхности земли. Очевидно, что в таком случае произойдут громадные изменения климата на всей планете. Существенное влияние на природные явления может оказать повышение температуры, обусловленное ростом концентрации углекислого газа. Температура земной поверхности за счет этого в результате так называемого парникового эффекта может повыситься. Это может вызвать растопление льдов Антарктики и Арктики, затопление приморских низменностей и другие последствия. Участвовавшие в последние годы природные катаклизмы, происходящие в различных регионах планеты, являются подтверждением этого прогноза.

13.4. ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОГЕНЕЗА

При данном уровне развития производительных сил вполне возможны высокий хозяйственный эффект использования окружающей среды и предотвращение ее загрязнения, расхищения и разрушения производительных сил, обеспечение их роста и развития до уровня, недоступного в природе. Путь такой оптимизации – усиление отрицательных обратных связей, стабилизирующих систему, повышающих ее самоорганизацию.

Техногенные системы в еще большей степени, чем биокосные, по своей сущности централизованные системы. Для их нормального функционирования необходим центр, из которого осуществляется управление системой. Однако нередко техногенные системы не имеют единого центра управления. Это приводит к ослаблению обратных связей саморегулирования, загрязнению среды. Поэтому, рассматривая проблем техногенеза с системных позиций, можно сказать, что централизация техногенных систем – одна из самых важных практических задач организации территории.

Для этого необходима также комплексная система наблюдений, оценки и прогноза изменений окружающей среды под влиянием деятельности человеческого общества – так называемый *мониторинг*. Различают биологический, геофизический и *геохимический мониторинг*.

Важнейшая практическая задача геохимии техногенеза, следовательно, – разработка теории оптимизации техногенных систем, т. е. установление, оптимальных режимов для различных частей ноосферы.

Большое значение приобретает оптимизация биологического круговорота. Примером может служить преодоление противоречий природного лесного ландшафта в ноосфере, которое возникло в середине палеофита. Изобилие

тепла и влаги создавало возможность мощного накопления органического вещества, разложение которого приводило к выщелачиванию из почвы подвижных минеральных соединений, в том числе жизненно необходимых для растений. Это серьезное противоречие, вероятно, способствовало действию естественного отбора, но полностью так и не было преодолено растительным миром. И в современную эпоху во влажном климате тропиков и умеренной полосы в результате биологического круговорота происходит кислое выщелачивание почв, ухудшение минерального питания растений.

Противоречие, которое природа не смогла преодолеть за сотни миллионов лет, быстро исчезло в ноосфере. В культурных ландшафтах удобрения полей и подкормка домашних животных обеспечивают богатое минеральное питание растений и животных в условиях влажного климата. Появилась возможность повышения продуктивности агроландшафтов, ускорения биологического круговорота.

Большое разнообразие сортов культурных растений и пород домашних животных, вероятно, связано с умелым сочетанием искусственного отбора и благоприятной геохимической обстановки, которую сначала бессознательно, а позднее и сознательно создавал человек для растений и животных.

Для оптимального биологического круговорота в ноосфере характерны следующие черты:

1. Энергичный фотосинтез, высокая продуктивность и разнообразие биологической продукции.

2. Быстрое разложение остатков организмов и включение продуктов минерализации в новый цикл биологического круговорота.

3. Минимальный «выход» химических элементов из биологического круговорота. Желательно, чтобы химические элементы все время «вращались» в круговороте и не включались в водную миграцию, чтобы N, P, K и т. д. не выносились реками.

4. Удаление из культурного ландшафта избыточных элементов и привнос дефицитных.

5. Мобилизация внутренних ресурсов биосферы для усиления биологического круговорота (использование сапропеля для удобрений и т. д.).

Не менее актуальна оптимизация круговорота воды. Она достигается орошением пустынь, опреснением морских вод, переброской рек из гумидных районов в аридные, созданием искусственных водохранилищ, использованием вод артезианских бассейнов.

Определенную роль в борьбе с загрязнением среды должны играть техногенные геохимические барьеры. *Техногенный геохимический барьер* – это такой участок ноосферы, где происходит резкое уменьшение интенсивности

техногенной миграции, и, как следствие, концентрация элементов. Известны кислые, щелочные, испарительные и прочие техногенные барьеры. Их необходимо создавать вокруг промышленных предприятий (особенно с вредными выбросами) и таким путем локализовать загрязнение, не давая ему распространяться на значительную площадь. Так, если на пути миграции сернокислых шахтных вод поместить карбонатный материал (известняки и др.), то на этом техногенном щелочном геохимическом барьере будут задерживаться вредные соединения кислой природы.

Важным моментом оптимизации техногенеза является комплексное использование сырья, на которое обращал внимание еще А.Е. Ферсман. До сих пор значительная часть извлекаемых из недр пород и руд идет в отвал, отнимает полезную площадь, загрязняет среду. Нередко из руд извлекается только один-два полезных компонента, а остальные, в том числе многие микроэлементы, не используются. Вместе с тем они представляют часто не меньшую ценность, чем главные компоненты. В перспективе технология должна быть безотходной.

13.5. ЧЕЛОВЕК И НООСФЕРА (ГЕОХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ)

На земной поверхности нет ландшафтов, местные продукты питания, вода и воздух которых содержали бы все химические элементы в оптимальных количествах и соотношениях. Количество необходимых элементов для разных географических условий, разных профессиональных, возрастных и прочих групп населения установлено медициной.

Вырисовывается также перспектива улучшения качества овощей и фруктов при помощи подкормки их микроэлементами. Специальная подкормка позволит успешно бороться с атеросклерозом и другими болезнями. В то же время многие установившиеся нормы потребления химических элементов оказываются завышенными. Поэтому весьма важно установить, как отражаются на здоровье человека отклонения от среднего содержания химического элемента, которые не достигают уровня, вызывающего явные симптомы болезни. Не связаны ли с этими отклонениями предрасположения к различным болезням или хронические заболевания у населения, объясняемые другими причинами? Наконец, нельзя ли, увеличивая или уменьшая потребление людьми определенных химических элементов, воздействовать на физическую природу человека, подойти к реализации давнишней мечты человечества – долголетию? Следовательно, применительно к человеку можно говорить об оптимальном содержании химических элементов в окружающей

среде, т. е. о таком их содержании в продуктах питания, водах, воздухе, которое наилучшим образом обеспечит потребности человека.

Практические пути решения проблемы оптимизации среды очень разнообразны. Создавая оптимальный геохимический режим ландшафта, общество получает новый мощный фактор улучшения условий существования человека и сохранения его как вида.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Барабанов, В.Ф. Геохимия / В.Ф. Барабанов. – Л. : Недра, 1985. – 423 с.
2. Барабанов, В.Ф. Введение в экологическую геохимию: учеб. пособие для геолог. спец. ун-тов / В.Ф. Барабанов. – С.Пб. : СпбГУ, 1994. – 143 с.
3. Браунлоу, Н.Х. Геохимия / Н.Х. Браунлоу. – М. : Мир, 1984. – 463 с.
4. Валяшко, М.Г. Основы геохимии природных вод / М.Г. Валяшко // Геохимия. – 1967. – № 11. – С. 1395–1407.
5. Войткевич, Г.В. Основы геохимии: учеб. пособие для студентов геологических специальностей вузов / Г.В. Войткевич, В.В. Закруткин. – М. : Высшая школа, 1976. – 368 с.
6. Перельман, А.И. Геохимия: учеб. пособие для геолог. спец. ун-тов / А.И. Перельман. – М. : Высшая школа, 1989. – 423 с.
7. Ронов, А.Б. Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов / А.Б. Ронов, А.А. Ярошевский, А.А. Мигдисов. – М. : Наука, 1990. – 180 с.
8. Сауков, А.А. Геохимия: учеб. пособие для студентов геологических специальностей вузов / А.А. Сауков. – М. : Наука, 1975. – 477 с.
9. Страхов, Н.М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли / Н.М. Страхов. – М. : Госгеолтехиздат, 1963. – 535 с.
10. Тугаринов, А.И. Общая геохимия: учеб. пособие для студентов геологических специальностей вузов / А. И. Тугаринов. – М. : Атомиздат, 1973. – 287 с.
11. Фор, Г. Основы изотопной геологии / Г. Фор. – М. : Мир, 1989. – 590 с.
12. Щербина, В.В. Основы геохимии / В.В. Щербина. – М. : Недра, 1972. – 296 с.