

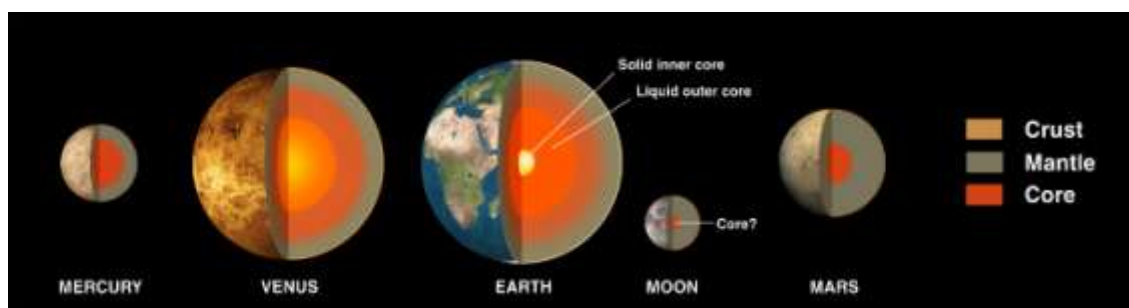
*Написать реферат, согласно темам, предложенным в установочных материалах. Практические задания в виде вопросов в конце каждого модуля.*

## *Лекции*

### *Общая характеристика планет Солнечной системы*

#### *Внутреннее строение и химический состав*

Все планеты земной группы имеют твёрдые оболочки, в которых сосредоточена почти вся их масса ( $> 99.99\%$ ). Твёрдые оболочки планет находятся в гидростатическом равновесии, несмотря на фазовое состояние, т. к. предел текучести горных пород (для Земли) соответствует весу столба единичного сечения высотой всего около 10 км. Форма небольших спутников планет и астероидов может заметно отличаться от сферической. Модели твёрдых оболочек планет земной группы строятся на основании данных о свойствах вещества земных недр, характеристики которых хорошо известны благодаря сейсмическим исследованиям.



#### *Внутреннее строение планет земной группы*

По аналогии с Землёй выделяются кора – самая внешняя и тонкая (10–100 км) твёрдая оболочка, мантия – твёрдая и толстая (1000–3000 км) оболочка и ядро. У Земли ядро подразделяется на внешнее (жидкое) и внутреннее (твёрдое). Жидкое ядро, вероятнее всего, есть у Меркурия и, вероятнее всего, отсутствует у Венеры.

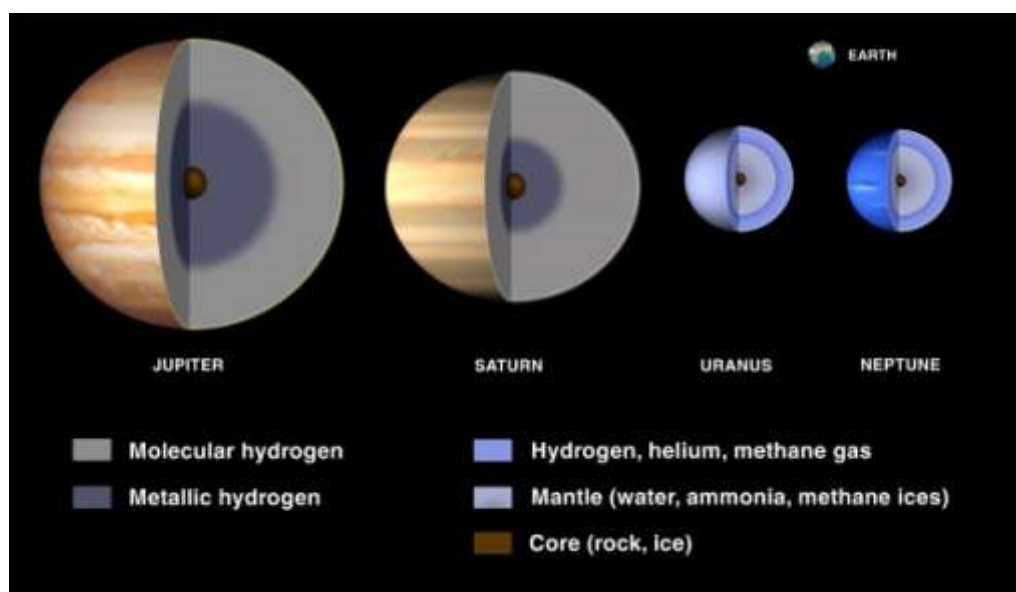
Наиболее распространённые химические элементы твёрдой оболочки Земли: Fe (34.6%), O (29.5%), Si (15.2%), Mg (12.7%). Земная кора состоит в основном из окислов кремния ( $\text{SiO}_2$ ) и алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ядро, по-видимому, состоит из железа. В строении газовых планет-гигантов Юпитера

и Сатурна принято выделять следующие слои: 1. Верхний слой, состоящий в основном из газообразных водорода и гелия. 2. Слой, состоящий из «газожидкого», т. е. находящегося в сверхкритическом состоянии водорода и гелия. Внутренние слои Юпитера и Сатурна содержат водород и гелий практически в той же пропорции (по массе), что и Солнце (~70% водорода, ~25% гелия и около 5% остальных элементов). Верхние слои (атмосфера) содержат на 10–15% водорода больше.

### ***Внутреннее строение планет-гигантов***

Юпитер, Сатурн. Под газовой-жидким водородом находится слой жидкого металлического (вырожденного) водорода. Протоны и электроны в этом слое существуют отдельно, и он является хорошим проводником электричества. Мощные электрические токи, возникающие в слое металлического водорода, порождают гигантское магнитное поле Юпитера. Твёрдое (каменное) ядро.

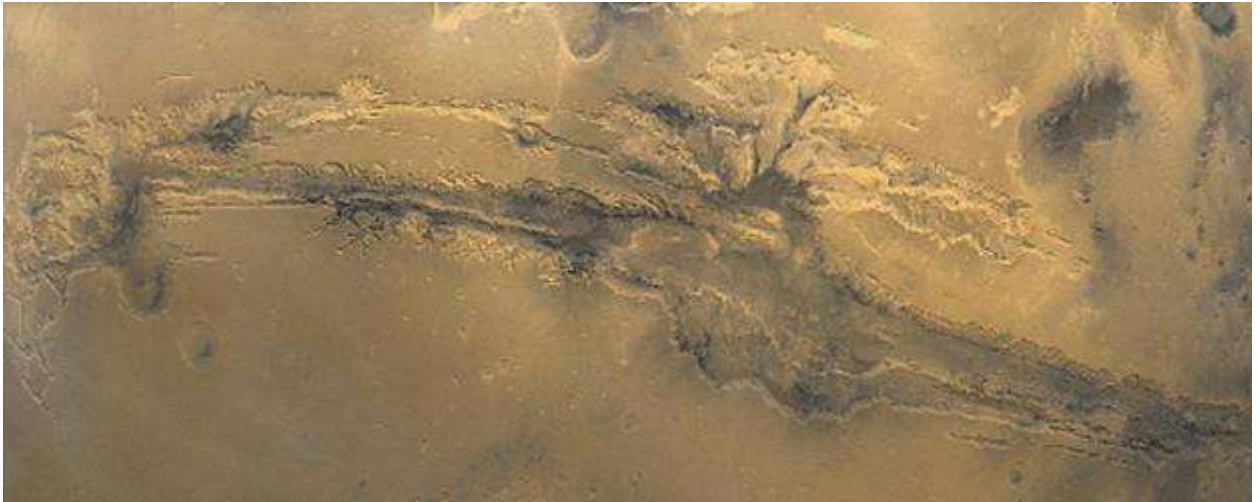
Ледяные планеты-гиганты Уран и Нептун имеют иное строение: Атмосфера (верхний слой), состоящий в основном из газообразных водорода и гелия. Слой газожидких гидридов ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ) – т. н. «ледяная оболочка», или «океан водного аммиака». Твёрдое (каменное) ядро. В недрах Урана и Нептуна относительное содержание тяжёлых элементов больше солнечного.



*Поверхности планет и типичные формы рельефа*

Очевидно, что имеет смысл говорить о поверхности планет только земной группы. Поверхности планет формируют две группы процессов – эндогенные (внутренние) и экзогенные (внешние).

Основные эндогенные процессы – это тектоническая и вулканическая деятельность.



Маринер – гигантский разлом протяжённостью более 4500 км на поверхности Марса.

Складки тектонического происхождения (горные цепи) хорошо выражены только на Земле. Долины тектонического происхождения

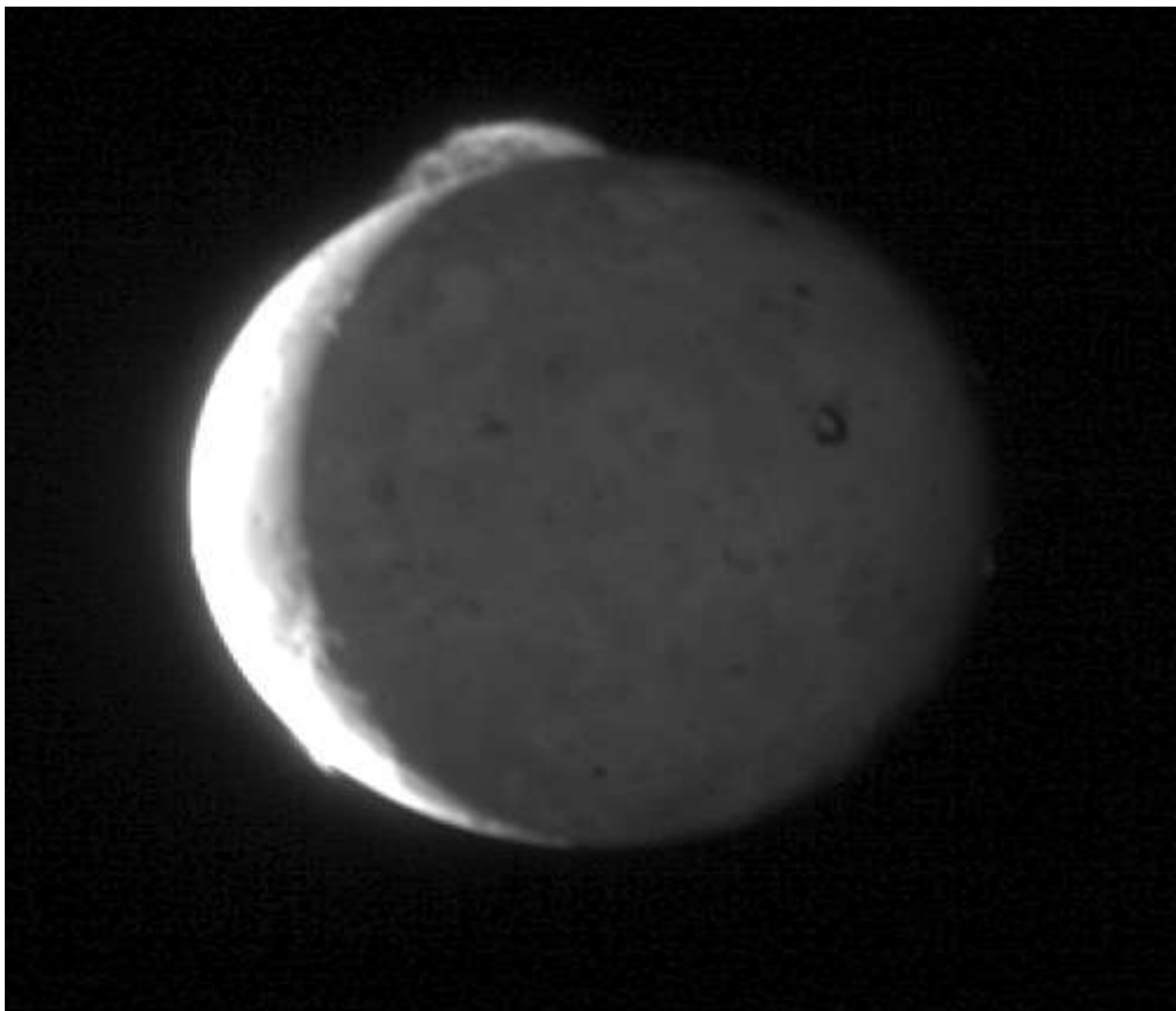


*Извержение Этны*

(разломы) имеются на Земле, Венере, Марсе.

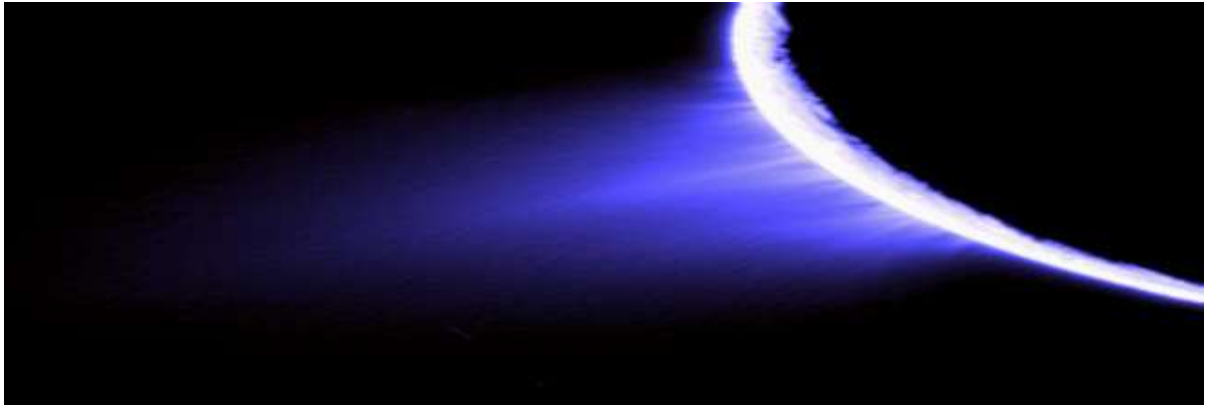
В настоящее время активность вулканических процессов в наибольшей степени характерна для Земли (и спутника Юпитера Ио). Криовулканизм достоверно установлен на спутниках Сатурна Титане и Энцеладе, а также на

спутнике Нептуна Тритоне. Кроме Земли, вулканические горы имеются на Марсе, Венере, Луне.



### *Извержения вулканов на спутнике Юпитера Ио*

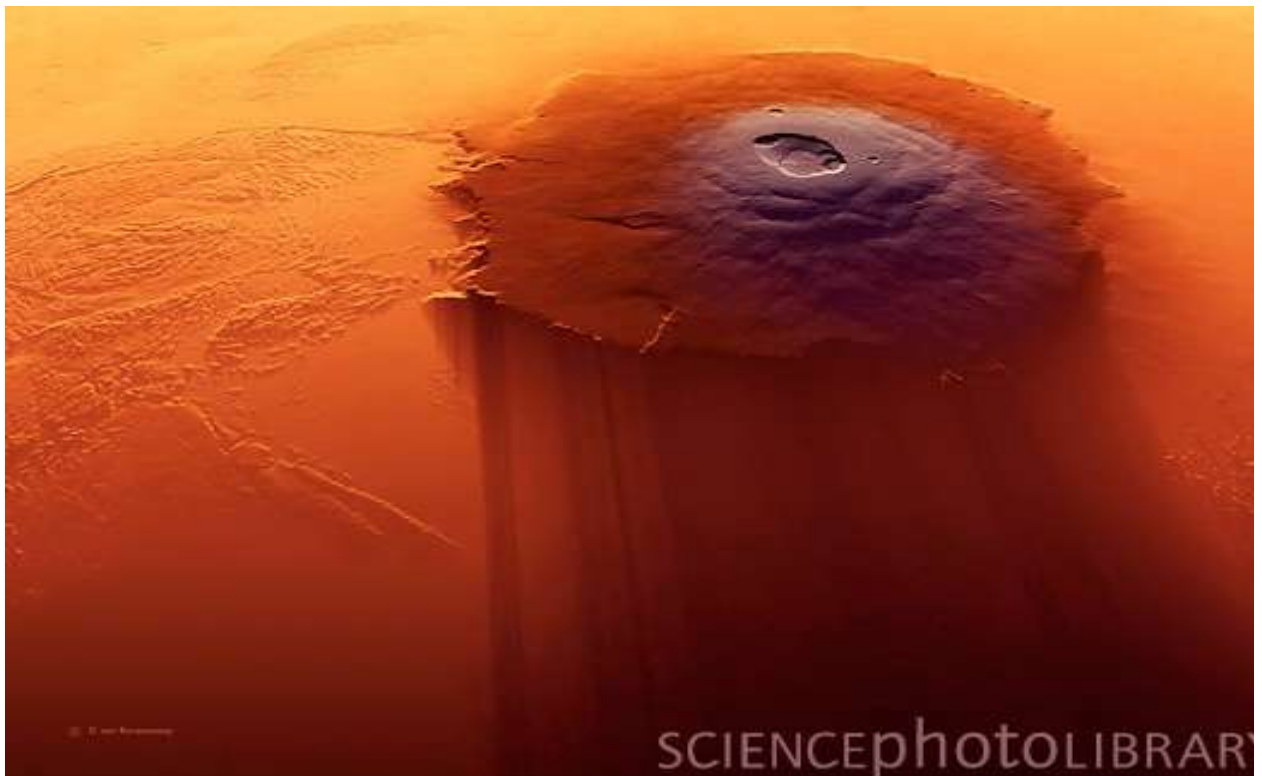
Один из важнейших экзогенных процессов – переработка поверхности в результате падения метеоритных тел, образующих кратеры и измельчающих материал поверхности. К числу экзогенных процессов относится также механическая эрозия под действием ветра, осадков, воды, ледников.



*Выброс водяного пара из криовулкана на спутнике Сатурна Энцеладе*

На Земле большой вклад в формирование поверхности вносит атмосферная, водная и ледниковая эрозия. Признаки действия экзогенных процессов такого типа имеются и на Марсе, но они выражены слабее.

На поверхности всех тел, лишённых плотной атмосферы и обладающих относительно слабой тектонической активностью, наиболее важный процесс – это метеоритная бомбардировка.



*Потухший вулкан Олимп на Марсе – крупнейшая гора в Солнечной системе*

Ударные кратеры на поверхности Земли часто называют астроблемами. Наиболее известные кратеры на поверхности Земли: Аризонский (США), Маникуаган (Канада) и др. Диаметр Аризонского кратера составляет 1200 метров, глубина – 170 метров. Он возник около 50 тысяч лет назад после падения 50-метрового метеорита с массой около 300 тысяч тонн и летевшего со скоростью 12–20 км/с. Современный диаметр кратера Маникуаган равен 71 км. Он сформировался 214 млн. лет назад в результате столкновения

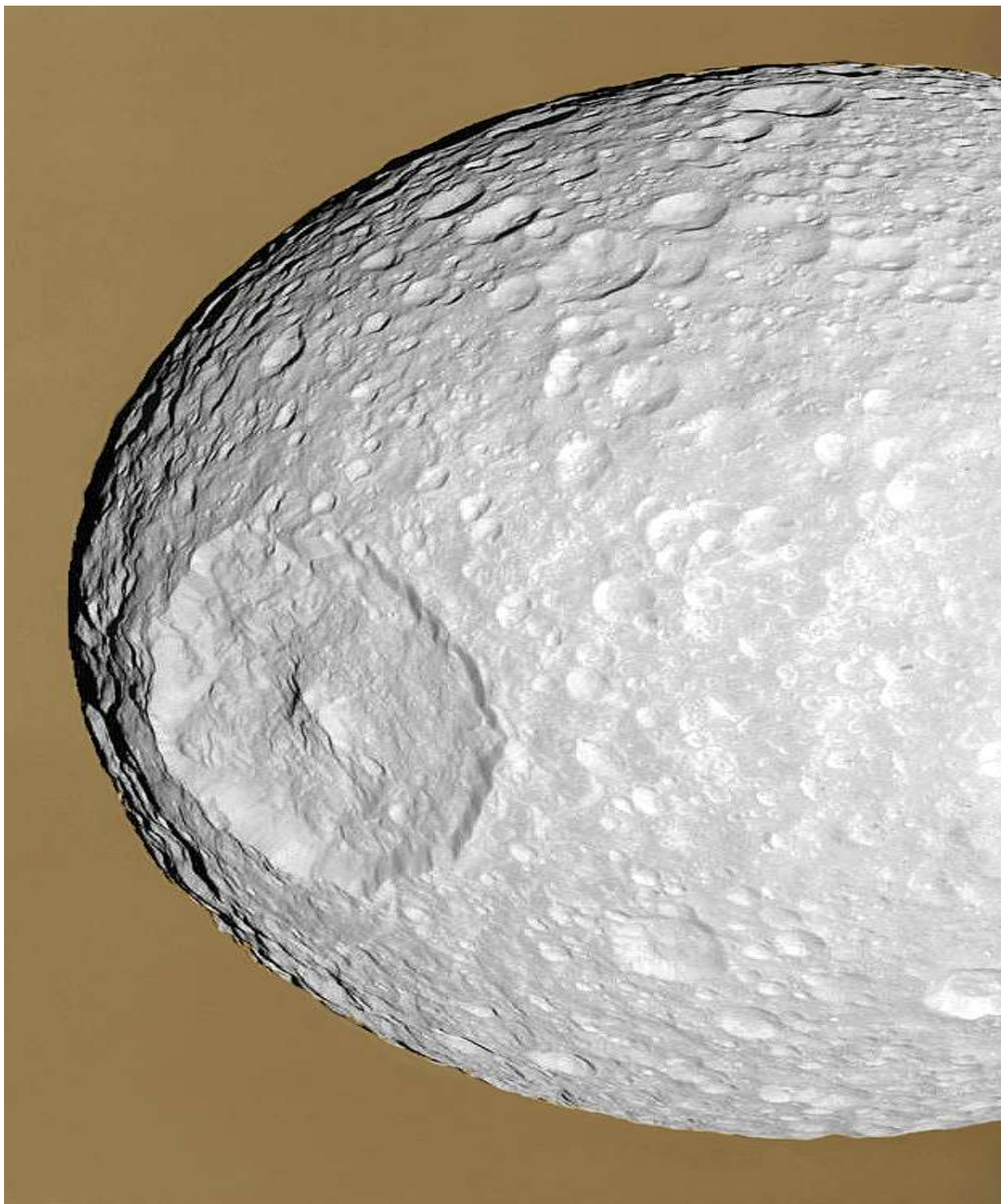


*Кратер Маникуаган (Канада)*

Земли с астероидом диаметром 5 км.

Вблизи Минска расположена самая известная астроблема Беларуси – Логойская. Около 40 млн. лет назад вблизи современного Логойска с Землёй

столкнулся каменный астероид диаметром около 600 м и массой 400 млн. тонн. В момент столкновения скорость астероида составляла около 18 км/с.



*Ударный кратер Гершель на спутнике Сатурна Мимасе*

Таким образом, можно выделить следующие типичные формы рельефа планет земной группы и спутников планет:

1. Континентальные блоки и «океанические впадины» имеются на Земле, Марсе и Венере, но только на Земле впадины заполнены водой.

2. Горные цепи (складки тектонического происхождения) ярко выражены только на Земле.

3. Долины тектонического происхождения (разломы) имеются на Земле, Венере, Марсе.

4. Вулканические горы имеются на Земле, Луне, Марсе, Венере, Ио. Действующие (не криогенные) вулканы (кроме земных) достоверно обнаружены только на Ио.

5. Ударные (метеоритные) кратеры – наиболее распространённая форма рельефа на поверхности тел Солнечной системы, лишённых атмосферы или имеющих достаточно разреженную атмосферу.

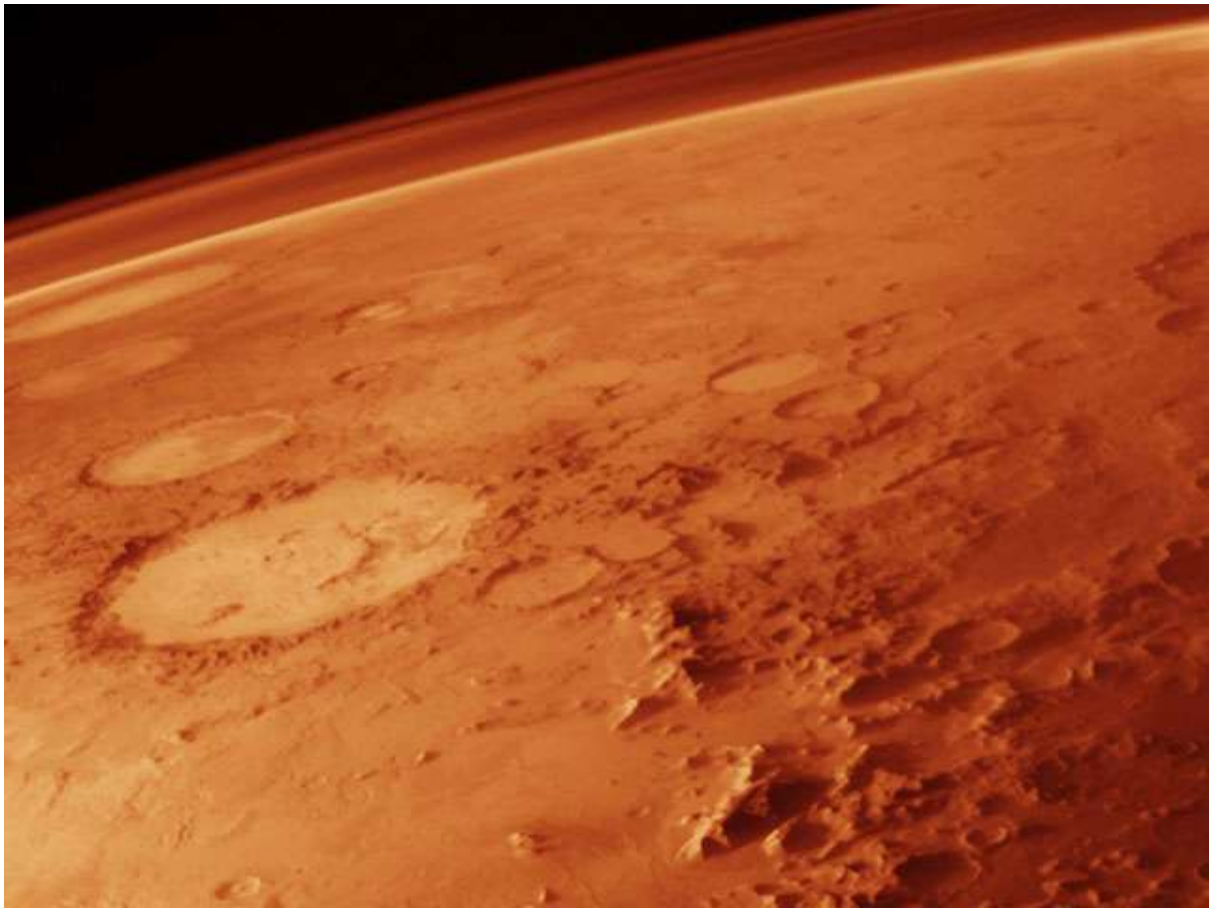
6. Бассейны – округлые низменности диаметром от 100 до 2500 км. Имеются на Луне (лунные моря), Марсе, Меркурии. Образовались в результате падения крупных планетезималей (зародышей планет) около 4 млрд. лет назад.

7. Образования, связанные с водой и ледниковой эрозией, с переносом пылевого вещества ветром, наблюдаются только на Земле и Марсе.

### ***Атмосферы планет***

Три планеты земной группы (Венера, Земля и Марс) обладают плотными газовыми атмосферами. Меркурий практически лишён атмосферы.

У планет земной группы атмосферы имеют так называемое вторичное происхождение (тектоническое, вулканическое, биологическое (у Земли) и т. п.). Они состоят в основном из «тяжелых» газов: у Земли – это в основном азот N<sub>2</sub> (78%), кислород O<sub>2</sub> (21%) и аргон Ar (0,9%), у Венеры – углекислый газ CO<sub>2</sub> (96,5%) и азот N<sub>2</sub> (3,5%), у Марса – углекислый газ CO<sub>2</sub> (95%), азот N<sub>2</sub> (2,7%), аргон Ar (1,6%) и кислород O<sub>2</sub> (0,13%).



### *Марсианская атмосфера*

В отличие от атмосфер Венеры и Марса, в атмосфере Земли аномально много азота и практически отсутствует углекислый газ. Во Вселенной в целом углерода больше, чем азота; кроме этого, в межзвёздной среде (а, следовательно, и в протосолнечной системе) углерод существует в виде графитовых пылинок и органических соединений, а азот – в виде очень летучего газа  $N_2$ . Таким образом, зародышам планет гораздо легче захватывать твёрдые углеродистые соединения, чем азот, и поэтому неудивительно, что на Венере и Марсе наблюдаются атмосферы с доминированием углерода в форме  $CO_2$ .

На Земле же при помощи и содействии богатой жизнедеятельности морских форм жизни двуокись углерода растворялась в воде и образовывала углеродистые породы. Если экстрагировать весь  $CO_2$ , содержащийся в связанном состоянии в известковых породах, то атмосферное содержание

CO<sub>2</sub> повысилось бы до 95% при давлении в 70 атмосфер, а земная атмосфера стала бы весьма похожей на венерианскую.

Совсем иной состав атмосферы Юпитера и других планет-гигантов. Там главные составляющие – водород H<sub>2</sub> (84–90%) и гелий He (10–16%), т. е. элементы, наиболее распространенные в космосе.

Вертикальная структура планетной атмосферы определяется температурой, составом и силой тяжести. Давление убывает в  $e$  раз при изменении высоты на величину  $H$ , которая дается формулой:  $H = RT/(\mu g)$ , где  $T$  – температура,  $R$  – газовая постоянная,  $\mu$  – молекулярная масса,  $g$  – ускорение силы тяжести. Эта формула называется барометрической, она выводится из условия гидростатического равновесия атмосферы. Величина  $H$  называется шкалой высоты или высотой однородной атмосферы. Если параметры, от которых зависит  $H$ , изменяются с высотой, то выражение для шкалы высоты надо применять для бесконечно узких слоев.

Верхние слои атмосфер подвергаются сильному воздействию солнечной радиации, что приводит к диссоциации молекул, а также ионизации атомов и молекул. Поэтому верхняя часть атмосферы является ионизированной средой (плазмой) и часто называется ионосферой.

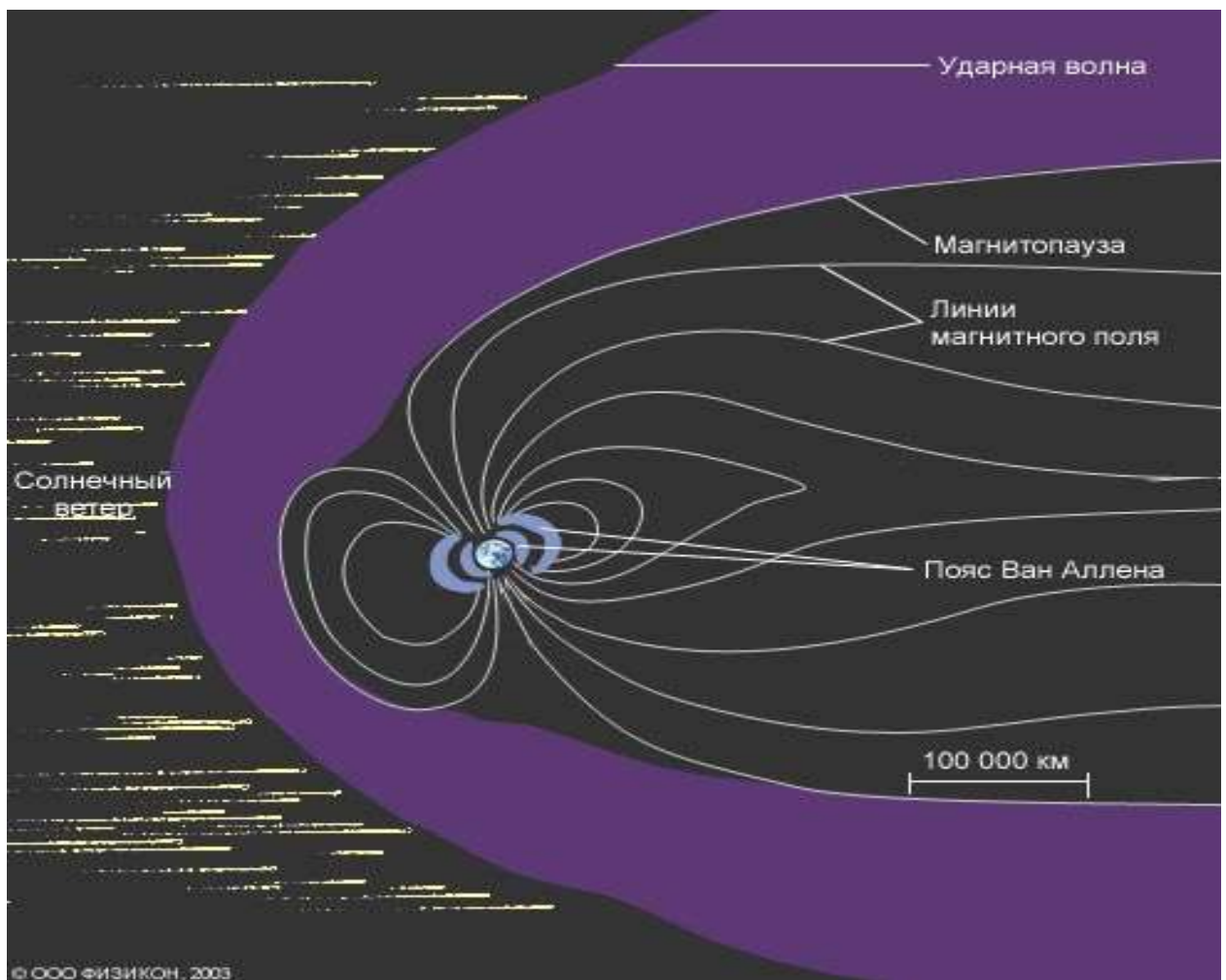
Солнечное излучение, падающее на планету, частично отражается в космическое пространство, частично поглощается. Поглощенная энергия нагревает поверхность и атмосферу и переизлучается в длинноволновой области спектра. Поэтому спектр излучения планеты содержит два максимума: один из них (более коротковолновой) соответствует отраженному солнечному излучению, второй – тепловому излучению самой планеты. Положение второго максимума определяется эффективной температурой планеты  $T_{\text{eff}}$ , в приблизительном соответствии с законом Вина:  $\lambda_{\text{max}} = 2886/T_{\text{eff}}$  (мкм). Уровень, на котором формируется отраженное или тепловое излучение на некоторой длине волны, соответствует оптической глубине  $\tau = 1$  на этой длине волны (так же, как в атмосферах звезд и Солнца). Он может располагаться на той или иной высоте в атмосфере, на некоторой

глубине под поверхностью или с ней совпадать. Доля солнечной энергии, отраженная от планеты, определяется величиной сферического альбедо, которая равна  $A_{sph} = \Phi/\Phi_0$ , где  $\Phi_0$  – падающий поток солнечного излучения,  $\Phi$  – поток, рассеянный планетой во все стороны. Потоки могут быть определены либо в узком участке длин волн, либо проинтегрированы по всем длинам волн. В последнем случае  $A_{sph}$  – интегральное сферическое альбедо. Часть солнечного потока, равная  $(1 - A_{sph})\Phi_0$ , поглощается планетой, нагревает ее и переизлучается в инфракрасном диапазоне. У Земли, как и у других планет земной группы, поток внутреннего тепла пренебрежимо мал по сравнению с притоком энергии от Солнца. Наоборот, у планет-гигантов поток внутреннего тепла на единицу площади примерно равен потоку, получаемому от Солнца, и играет существенную роль в уравнении теплового баланса при определении эффективных температур этих планет. В этом отношении (большой поток внутреннего тепла) планеты-гиганты (особенно – Юпитер) ближе к звездам, чем к планетам земной группы. Однако их источником внутренней энергии являются, конечно, не ядерные реакции. По-видимому, излучается запас энергии, накопленной при гравитационном сжатии планеты. Теплопроводность планетных грунтов достаточно низка, поэтому на Меркурии, Луне, Марсе имеют место сильные суточные изменения температуры: соответственно на этих планетах температуры в полдень и полночь составляют примерно 700 и 100 К, 400 и 120 К, 280 и 170 К. На планетах с плотной атмосферой (таких, как Венера и Земля) значительный вклад в ее температурный баланс вносит так называемый парниковый эффект, который обусловлен сильным поглощением инфракрасного излучения поверхности планеты некоторыми сложными молекулами ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  и др.) атмосферных газов, что приводит к разогреву приповерхностного слоя атмосферы. Для Венеры такое увеличение средней температуры поверхности по сравнению с эффективной температурой составляет ~500 К, для Земли – ~40 К, для Марса и Титана – ~5 К.

### *Магнитные поля планет. Магнитосферы. Полярные сияния*

Большая часть планет Солнечной системы обладают собственными магнитными полями. Магнитного поля фактически нет только у Венеры, весьма слабое (по сравнению с земным) магнитное поле у Марса. Происхождение магнитных полей планет земной группы связано с теорией гидромагнитного динамо, согласно которой генерация магнитного поля происходит вследствие конвективного движения электропроводящего вещества во внешнем, жидком ядре планеты. Взаимодействие магнитного поля планеты с падающим на неё солнечным ветром формирует магнитосферу планеты. Плазма солнечного ветра, встречая на своём пути планету, частично отгибается препятствием и частично им поглощается. Картина обтекания зависит от характеристик препятствия. Имеется три основных варианта: 1) планета (или спутник) не имеет ни атмосферы, ни магнитного поля (Луна); 2) есть атмосфера, нет собственного магнитного поля (Венера); 3) есть значительное магнитное поле; наличие или отсутствие атмосферы не играет существенной роли (Меркурий, Земля, Юпитер).

В первом случае за планетой образуются плазменные тень и полутень. Во втором случае солнечный ветер, набегающий на атмосферу, образует ударную волну. За фронтом ударной волны расположена переходная область, в которой скорость частиц солнечного ветра меньше, а концентрация – больше, чем в невозмущённом солнечном ветре. Плазма солнечного ветра прижимает ионосферу ближе к поверхности на дневной стороне планеты.



### *Схема магнитосферы Земли*

Некоторые планеты (в том числе и Земля) имеют сильные магнитные поля. В этом случае также образуется ударная волна и переходная область, но частицы солнечного ветра отклоняются магнитным полем планеты в ней задолго до того, как они вступают в соприкосновение с ионосферой. После запусков первых ИСЗ было обнаружено, что магнитное поле Земли удерживает огромное количество заряженных частиц – электронов (до 10 кг) и протонов. Частицы заполняют огромные кольца, или пояса, охватывающие Землю вокруг геомагнитного экватора.

Всю область пространства, заполненную заряженными частицами, движущимися в магнитном поле Земли или другой планеты, называют магнитосферой. Она отделена от межпланетного пространства

магнитопаузой. Вдоль магнитопаузы частицы солнечного ветра обтекают магнитосферу.

Влияние солнечного ветра на земное магнитное поле иногда бывает очень сильным. Локальные характеристики солнечного ветра изменяются и совершают колебания иногда в течение нескольких часов, а затем восстанавливаются до прежнего уровня. Такие явления возникают в



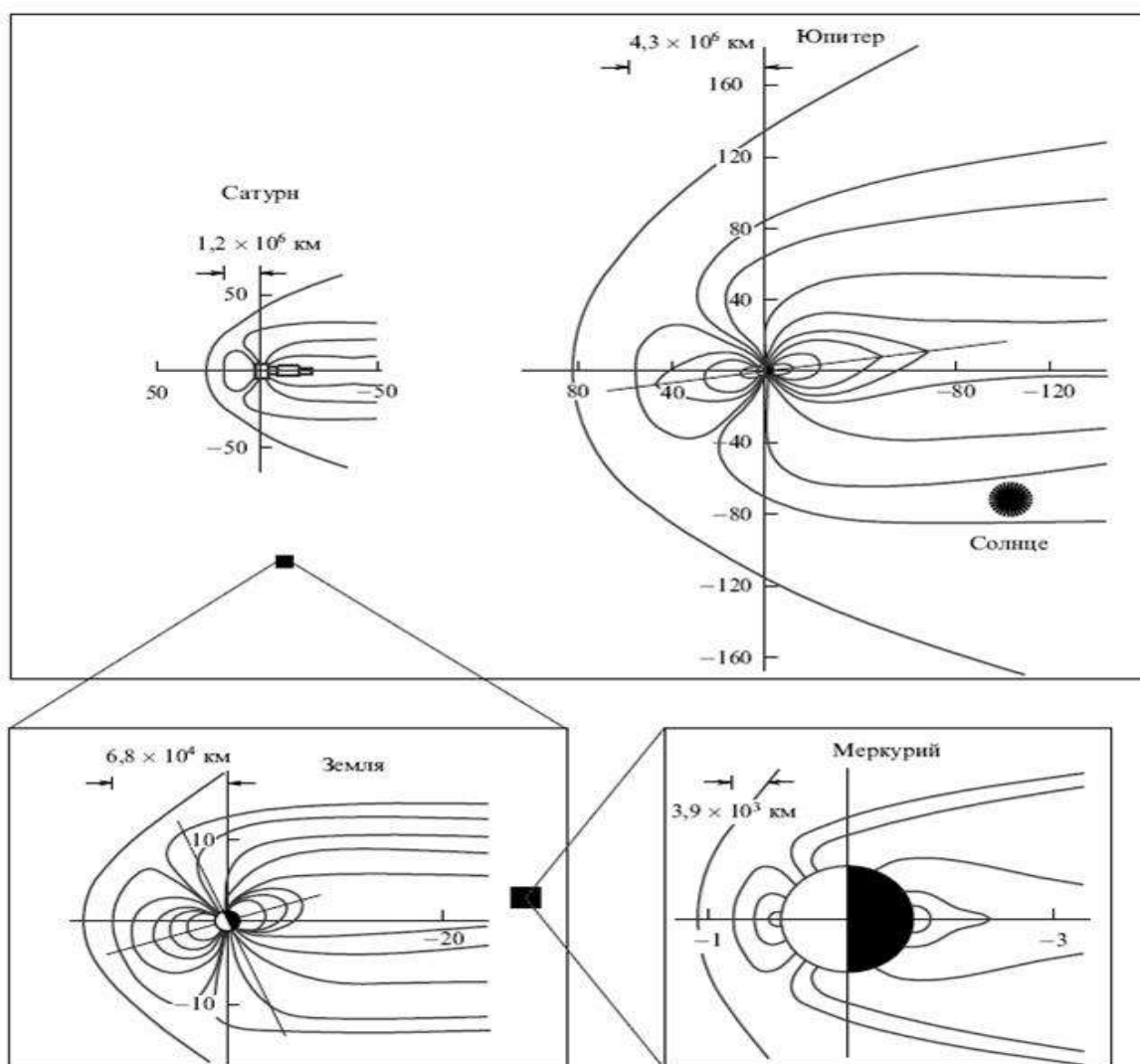
### *Полярное сияние на Земле*

результате вспышек на Солнце и называются магнитными бурями.

В высоких широтах во время возмущений магнитного поля наблюдаются полярные сияния (Aurora). Спектр полярных сияний состоит из

эмиссионных линий и полос, прежде всего зелёной и красной линий кислорода (5577 и 6300 Å).

Частицы солнечного ветра захватываются магнитным полем Земли и наполняют внешний радиационный пояс. В полярных районах электроны и протоны, двигаясь по спирали вдоль силовых линий, могут проникать в атмосферу даже при относительно малых энергиях. В верхних слоях атмосферы частицы солнечного ветра создают дополнительную ионизацию и возбуждают свечение, наблюдаемое в виде полярных сияний.



### *Магнитосферы некоторых планет Солнечной системы*

Наиболее мощными магнитосферами обладают газовые гиганты – Юпитер и Сатурн. Поперечные размеры магнитосферы Юпитера в области головной ударной волны примерно на два порядка превосходят

магнитосферу Земли, а «хвост» юпитерианской магнитосферы достигает орбиты следующей планеты – Сатурна. Размеры магнитосферы Сатурна примерно в 2,5–3 раза меньше юпитерианской. Гигантские магнитосферы этих планет обусловлены наличием в их недрах обладающего высокой проводимостью слоя металлического водорода.

Магнитосферы ледяных гигантов (Урана и Нептуна), природу которых связывают с токами в их жидком гидридном слое, имеют меньшие размеры и мощности. В связи с тем, что источниками магнитных полей всех планет-гигантов (и газовых и ледяных), в отличие от планет земного типа, являются токи, локализованные не в ядре, а в более внешних слоях, форма магнитных полей этих планет существенно отличается от дипольной: весьма значительны квадрупольные, октупольные и другие составляющие магнитного поля. Кроме этого, могут возникать дополнительные факторы, приводящие к формированию магнитосферы необычной конфигурации. Благодаря высокому содержанию водорода в атмосферах планет-гигантов и излучению ионизированного водорода в УФ диапазоне с помощью телескопа им. Хаббла получены достаточно чёткие изображения полярных сияний этих планет.

#### ***Контрольные вопросы:***

- 1. Какие из геосфер по составу близки к Солнцу?***
- 2. Каково происхождение кислорода в атмосфере Земли?***
- 3. Распределите основные земные оболочки в порядке уменьшения содержания кислорода.***
- 4. Сопоставьте состав различных земных оболочек и попытайтесь объяснить сходства и различия по составу.***
- 5. Как отличаются по возрасту Солнце, Земля?***
- 6. Какие процессы привели к различию состава Солнца, Земли, земных оболочек?***

**7. Какие химические элементы Земли имеют космическое происхождение? Какие – земное? Возникновение каких химических элементов на Земле связано с Солнцем?**

***Кларки химических элементов***

*Кларки элементов* - числа, выражающие среднее содержание химических элементов в земной коре, гидросфере, Земле в целом, космических телах и др. геохимических или космохимических системах. Различают весовые (%, в г/т или в г/г) и атомные (в % от числа атомов) кларки.

Обобщение данных по химическому составу различных горных пород, слагающих земную кору, с учётом их распространения до глубин 16 км впервые было сделано американским учёным Ф. У. Кларком (1889г.). Полученные им цифры процентного содержания химических элементов в составе земной коры, впоследствии несколько уточнённые А. Е. Ферсманом, по предложению последнего были названы числами Кларка или кларками. Значения кларков почти всех химических элементов можно найти в справочниках.

Преобладают элементы малых порядковых номеров: 15 наиболее распространённых элементов, кларки которых выше 100 г/м, обладают порядковыми номерами до 26 (Fe). Элементы с чётными порядковыми номерами слагают 87% массы земной коры, а с нечётными - только 13%.

Средний химический состав Земли в целом рассчитывался на основании данных о содержании элементов в метеоритах. Так как кларки элементов служат эталоном сравнения пониженных или повышенных концентраций химических элементов в месторождениях полезных ископаемых, горных породах или целых регионах, знание их важно при поисках и промышленной оценке месторождений полезных ископаемых; они позволяют также судить о нарушении обычных отношений между сходными элементами (хлор - бром, ниобий - тантал) и тем самым указывают на

различные физико-химические факторы, нарушившие эти равновесные отношения.

Со дня опубликования первой таблицы Кларка прошло более 100 лет. За это время общая картина распространенности элементов в земной коре выявилась достаточно отчетливо. Подтвердилось предположение Вернадского о рассеянном состоянии всех химических элементов. Для йода, гафния, скандия, рубидия, индия, цезия, радия рассеянное состояние является основным, так как они не образуют собственных минералов. Только для кислорода, кремния, алюминия, железа, натрия, калия, магния главная форма нахождения – минералы.

Положение о всеобщем рассеянии химических элементов именуется законом Кларка-Вернадского.

Современные методы анализа и приборы позволили уточнить содержание элементов в земной коре. Половина земной коры состоит из кислорода. Земная кора – это «кислородная сфера». На втором месте кремний, далее алюминий. Если к ним добавить железо, кальций, калий, натрий, магний, титан, то получится 99,48%, т.е. практически вся земная кора. На остальные 80 элементов приходится менее 1%.

Элементы, содержание которых не превышает 0,01-0,0001%, называют редкими. Если редкие элементы не образуют собственных минералов, их называют «редкими рассеянными» (Br, In, Ra, U, Se и др.)

Рассеянные элементы, группа химических элементов (Rb, Cd, Cs, Sc, Ga, In, Tl, Ge, Hf, V, Se, Te, Re), встречающихся в природе главным образом в виде примеси в различных минералах и извлекаемых попутно из руд др. металлов или полезных ископаемых.

В 1923 году В.М. Гольдшмидт сформулировал основной закон геохимии: общая распространенность элемента зависит от свойств его атомного ядра, а характер распространения – от свойств наружной электронной оболочки его атома.

А.Е. Ферсман получил график зависимости атомных масс от заряда ядра для четных и нечетных элементов периодической системы Д. И. Менделеева. Он выяснил, что с усложнением атомного ядра, увеличением его массы атомные массы элементов уменьшаются. Легкие атомы, занимающие места в начале периодической системы, более распространены. Их ядра содержат небольшое число нуклонов (протонов и нейтронов). Действительно, после железа ( $Z=26$ ) нет ни одного распространенного элемента. На это указывал еще Д. И. Менделеев. В 1869 г. одновременно с периодическим законом он сформулировал правило: элементы с малыми атомными весами в общем более распространены, чем тяжелые элементы.

Распространенность элементов с четными порядковыми номерами больше соседних с нечетными номерами. Легкие элементы Li, Be, B находятся в дефиците, т. к. «сгорают» в реакциях с протонами. Ядра элементов конца Менделеевской системы имеют огромный избыток нейтронов и потому неустойчивы. Эти элементы претерпевают радиоактивный распад (U, Th, Ra и др.) и спонтанное деление (U, Th, некоторые актиниды).

Другая закономерность была установлена в 1914 г. Г.Оддо (Италия) и В. Гаркинсоном (США) в 1915-1928 гг. Они заметили, что в земной коре преобладают элементы с четными порядковыми номерами и четными атомными массами. Среди соседних элементов у четных атомные массы всегда выше, чем у нечетных.

В земной коре преобладают ядра с небольшим и четным числом протонов и нейтронов. Причина этого лежит в звездной стадии существования земной материи. Свыше 4,5 млрд лет назад вещество нашей планеты было нагрето до десятков миллионов градусов. При таких температурах ни атомы, ни молекулы существовать не могут, и вещество представляло собой раскаленную плазму со свободными электронами и ядрами. В плазме протекали ядерные реакции – из протонов и нейтронов образовывались ядра химических элементов. Вероятнее всего образование

наиболее устойчивых ядер, а такими являются ядра, содержащие небольшое и четное количество протонов и нейтронов. Ядра же, переполненные протонами и нейтронами, неустойчивы и распадаются. Таковы уран, торий, радий и другие радиоактивные элементы, распадающиеся с образованием свинца и гелия.

Ядро любого атома может быть подвержено воздействию проникающего космического излучения, представляющего собой частицы большой энергии, протоны, нейтроны, перемещающиеся со значительной скоростью.

При бомбардировке ядра медленными нейтронами образуется новый изотоп и выделяются гамма-кванты. Если же частица отличалась достаточно большой энергией, например  $1000\text{Мэв}$ , то она может выбить из ядра несколько нуклонов и привести к превращению его в атом другого элемента либо просто его разрушить.

В 1919 г. Э. Резерфорд, используя в качестве источника частиц альфа-излучение радия, впервые осуществил ядерную реакцию. С подобными явлениями связан дефицит некоторых элементов, отличающихся исключительной неустойчивостью при облучении их быстрыми протонами, обладающих большим поперечным сечением захвата – это литий, бериллий, бор.

Например, это свойство используется при поисках месторождений бора: по изменению интенсивности нейтронного потока в породах, измеряемого специальной аппаратурой, судят о содержании в них бора.

Аналогично по концентрации лития в звездах делают вывод о возрасте звезд. При высоких концентрациях быстрых протонов в звездных атмосферах литий достаточно быстро «выгорает». В спектре «старых» звезд линии лития благодаря этому либо вообще отсутствуют, либо представлены крайне слабо.

### ***Происхождение элементов***

Рассматривая распространенность элементов, мы уже обращали внимание на необычность для Вселенной тяжелых изотопов, отличающихся

не только малой распространенностью, но и радиоактивностью. Последнее подтверждало их неустойчивость, чужеродность современным термодинамическим условиям Вселенной. Поэтому мог быть сделан вывод, что возникновение элементов должно было происходить в колоссальных сгущениях вещества при значительном возрастании давления и температуры.

Из множества предложенных теорий происхождения элементов наиболее рациональна концепция В. В. Чердынцева об исходной плотной нейтронной среде ( $10^7$ -  $10^{13}$ г/см<sup>3</sup>), соответствующей  $T = 10^{10}$ - $10^{100}$ К.

Если легкие ядра могли возникнуть при термоядерных процессах подобно сгоранию водорода в гелии, то более тяжелые ядра образовывались при последовательном захвате нейтронов, в ряде случаев сопровождавшемся бета-распадом.

Можно наметить несколько процессов, ведущих к образованию ныне известных ядер в космосе:

- 1) «сгорание» водорода с образованием гелия;
- 2) «сгорание» гелия с образованием C12, O16, Ne20;
- 3) образование Si28, S32, Ar40, Ca40 при захвате альфа-частиц ядрами O16 и Ne20;
- 4) s-процесс - захват медленных нейтронов, приводящий к образованию элементов до Bi209 включительно;
- 5) r-процесс - захват быстрых нейтронов (образование Cf254) (калифорний).

Проведенные наблюдения подтверждают существование современных процессов нуклеосинтеза. К числу их относятся катастрофические события в космосе, приводящие к вспышкам Сверхновых, объясняемых ядерными явлениями.

### *Атомное и молекулярное строение вещества*

Существует условное деление веществ на простые и сложные. Молекулы простых веществ состоят из атомов одного вида. Примеры: азот, кислород, аргон, озон. Молекулы сложных веществ составлены из атомов

двух и более видов: углекислый газ, вода. Часто физическое тело состоит из молекул нескольких разных веществ. Такое физическое тело называется смесью. Например, воздух - смесь нескольких простых и сложных веществ. Не нужно путать сложное вещество со смесью. Сложное вещество, если оно состоит из молекул только одного вида, смесью не является.

Простое вещество состоит из атомов только одного вида или из молекул, построенных из атомов одного вида. Сложное вещество состоит из молекул, построенных из атомов разных видов.

Смесью называется вещество, состоящее из молекул (или атомов) двух или нескольких веществ. Вещества, составляющие смесь, могут быть простыми и сложными.

***Строение атомного ядра. Субатомные частицы. Элементы. Изотопы.***

Атом состоит из ядра и окружающего его электронного "облака". Находящиеся в электронном облаке *электроны* несут *отрицательный* электрический заряд. *Протоны*, входящие в состав ядра, несут *положительный* заряд. В любом атоме число протонов в ядре в точности равно числу электронов в электронном облаке, поэтому атом в целом - нейтральная частица, не несущая заряда.

Атом может потерять один или несколько электронов или наоборот - захватить чужие электроны. В этом случае атом приобретает положительный или отрицательный заряд и называется *ионом*.

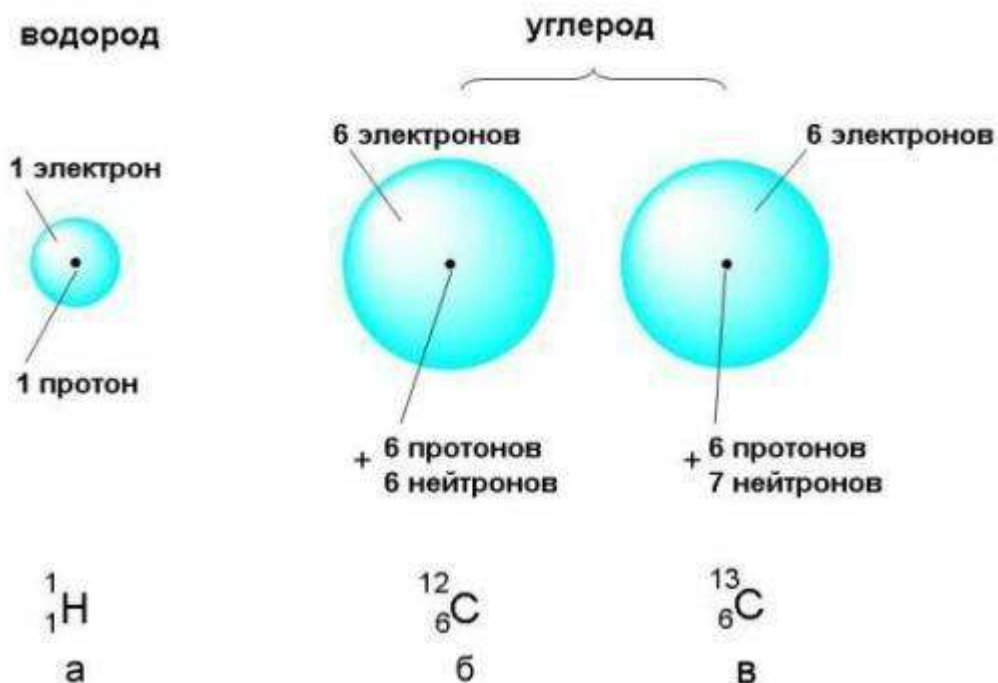
Кроме протонов, в состав ядра большинства атомов входят *нейтроны*, не несущие никакого заряда. Масса нейтрона практически не отличается от массы протона.

Электроны, протоны и нейтроны являются главными "строительными деталями" атомов и называются *субатомными частицами*. Их заряды и массы в кг и в специальных "атомных" единицах массы (а.е.м.) показаны в таблице.

Частица	Заряд	Масса:	
		кг	а.е.м.
Протон	+1	$1,67 \cdot 10^{-27}$	1,00728
Нейтрон	0	$1,67 \cdot 10^{-27}$	1,00867
Электрон	-1	$9,11 \cdot 10^{-31}$	0,000549

Из таблицы следует, что массы субатомных частиц чрезвычайно малы. Поэтому массу субатомных частиц удобнее выражать в *атомных единицах массы* (сокращенно - а.е.м.). За атомную единицу массы принята ровно 1/12 часть массы атома углерода, в ядре которого содержится 6 протонов и 6 нейтронов. Атомную единицу массы можно выразить и в граммах: 1 а.е.м. =  $1,660540 \cdot 10^{-24}$  г.

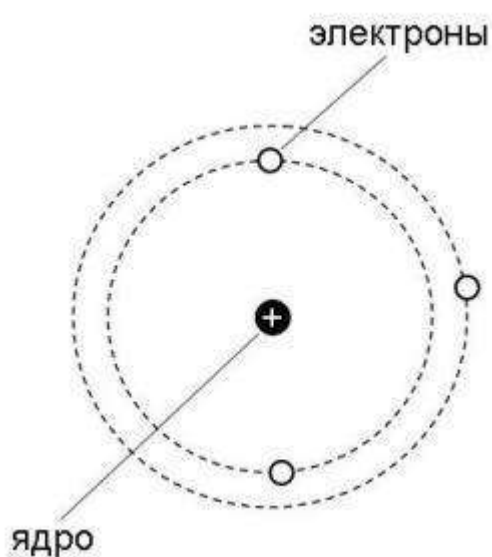
Линейные размеры атомов очень малы: их радиусы составляют от 0,3 до 2,6 ангстрема (1 ангстрем =  $10^{-8}$  см). Радиус ядра около  $10^{-5}$  ангстрема, то есть  $10^{-13}$  см. Это в 100000 раз меньше размеров электронной оболочки.



Атомы состоят из положительно заряженного ядра и электронного облака. **а)** В состав ядра атома водорода входит только 1 протон, а электронное облако заполняется одним электроном. **б)** В ядре атома углерода 6 протонов и 6 нейтронов, а в электронном облаке - 6 электронов. **в)** Существует также изотопный углерод, ядре которого на 1 нейтрон больше.

Масса атома, выраженная в килограммах или граммах, называется *абсолютной атомной массой*. Чаще пользуются термином *относительная атомная масса*, которая выражается в атомных единицах массы (а.е.м.). Относительная атомная масса представляет собой отношение массы какого-нибудь атома к массе 1/12 части атома углерода. Иногда говорят более коротко: *атомный вес*. В учебниках пользуются термином ***относительная атомная масса***, которую обозначают символом  $A_r$ . Здесь "r" - от английского "relative" - относительный. Например,  $A_r = 12,0000$  - относительная атомная масса углерода равна 12,0000. В современной научной литературе ***относительная атомная масса*** и ***атомный вес*** - синонимы.

Водород и углерод отличаются *числом протонов* в ядре и, следовательно, числом электронов в электронной оболочке. Число протонов в ядре атома называют *зарядом ядра* атома и обозначают буквой  $Z$ . Число



протонов в ядре совпадает с *порядковым номером* атома в Периодической таблице Д.И. Менделеева.

Заряд ядра (число протонов) совпадает с числом электронов в атоме. Когда атомы сближаются, то в первую очередь они взаимодействуют друг с другом не ядрами, а электронами. Число электронов определяет способность атома образовывать связи с другими атомами, то есть его

химические свойства. Поэтому атомы с одинаковым зарядом ядра ведут себя в химическом отношении практически одинаково и рассматриваются как атомы одного *химического элемента*.

Элементом называется вещество, состоящее из атомов с одинаковым зарядом ядра. Сумма тяжелых частиц (нейтронов и протонов) в ядре атома какого-либо элемента называется *массовым числом* и обозначается буквой **A**. Из названия этой величины видно, что она тесно связана с округленной до целого числа атомной массой элемента.

$$A = Z + N$$

Здесь **A** - массовое число атома (сумма протонов и нейтронов), **Z** - заряд ядра (число протонов в ядре), **N**- число нейтронов в ядре.

*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. 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.

*Изотопы* (от греч. - «равное», «одинаковое», «место») - разновидности атомов (и ядер) какого-либо химического элемента, которые имеют одинаковый атомный (порядковый) номер, но при этом разные массовые числа. Название связано с тем, что все изотопы одного атома помещаются в одно и то же место (в одну клетку) таблицы Менделеева. Химические свойства атома зависят от строения электронной оболочки, которая, в свою очередь, определяется в основном зарядом ядра **Z** (то есть количеством протонов в нём), и почти не зависят от его массового числа **A** (то есть суммарного числа протонов **Z** и нейтронов **N**).

Все изотопы одного элемента имеют одинаковый заряд ядра, отличаясь лишь числом нейтронов. Обычно изотоп обозначается символом

химического элемента, к которому он относится, с добавлением верхнего левого индекса, означающего массовое число (например,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ ). Можно также написать название элемента с добавлением через дефис массового числа (например, углерод-12, радон-222). Некоторые изотопы имеют традиционные собственные названия (например, дейтерий, актинон).

Различают изотопы устойчивые (стабильные) и радиоактивные. На март 2017 года известно 3437 изотопов всех элементов, из них 431 (13%) стабильных или околостабильных.

По количеству открытых изотопов первое место занимают США (1237), затем идут Германия (558), Великобритания (299), СССР/Россия (247) и Франция (217).

### ***Кларки концентраций элементов***

В природе существуют механизмы, позволяющие обеспечивать формирование повышенных концентраций тех или иных элементов, в результате чего их содержание в каких-то участках могут многократно превышать кларковые. Поэтому кроме кларка элемента нужно учитывать и величину его концентрации в сравнении с кларковым содержанием.

Для этого введено понятие «**кларк концентрации**» (или «**коэффициент концентрации**»). Последний термин более корректен, так как понятие кларка введено именно для средних содержаний, и лучше для характеристики содержаний повышенных такой же термин не использовать.

***Коэффициент концентрации (КК) – это соотношение содержания химического элемента в данном конкретном природном вещественном агрегате или системе (горной породе, месторождении и т.п.) к его кларку (среднему содержанию в земной коре).***

На этом основании элементы с низкими кларками подразделяются на две качественно различные группы. Те, для распределения которых не характерны высокие значениями КК, называются **рассеянными** (Rb, Ga, Re, Cd и др.). Способные формировать повышенные концентрации с высокими значениями КК – **редкими** (Sn, Be и др.).

Различиями в достигаемых величинах КК обусловлена разная роль тех или иных элементов в истории материально-технической деятельности человечества (с древности известные металлы с низкими кларками Au, Cu, Sn, Pb, Hg, Ag ... - и более распространённые Al, Zr...).

Большую роль в процессах концентрации и рассеяния элементов в земной коре играет *изоморфизм*.

### *Изоморфизм элементов*

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 (зарядом) 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

большого 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. Ва может замещать К, но не наоборот, Sc может замещать Fe, но не наоборот.

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 автолиза*, 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.

#### ***Тестовые вопросы:***

- 1. Как называется вещество, состоящее из молекул (или атомов) двух или нескольких веществ?***
- 2. Чему равна атомная единица массы-1 а.е.м?***
- 3. Чему равно массовое число атома?***
- 4. В каких единицах выражается кларк концентраций вещества?***
- 5. Что такое изоморфизм? Виды изоморфизма?***

## **6. Что такое изотоп? Массовое число?**

### **ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КЛАССИФИКАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Классификаций существует множество (классификации Гольдшмидта, Вернадского, Ферсмана, Перельмана, Щербакова и т.д.). Все они правильные, т.к. всегда существует возможность составления множества классификаций для одних и тех же объектов на основе использования различных классификационных признаков. При этом обязательными условиями корректности подобных классификаций являются качественная однородность признаков, положенных в основу классификации, исчерпывающая полнота, а также отсутствие перекрытий между подразделениями.

Основой большинства геохимических классификаций является Периодическая таблица химических элементов Д.И. Менделеева, где атомы по их химическим свойствам разбиты на группы и ряды, и которая, поэтому может рассматриваться как наиболее ранний вариант не только химической и, но и геохимической классификации. Исходя из периодической системы, различными исследователями предпринимались неоднократные попытки геохимической классификации элементов, которая давала бы возможность по положению элементов в периодической системе объяснить поведение его в природных процессах и его естественные ассоциации с другими элементами.

#### ***Классификация А.Е. Ферсмана***

А.Е. Ферсман взял периодическую таблицу в ее развернутой форме, как это делал вначале сам Менделеев и горизонтальной чертой, проходящей между 3 и 5 периодами, разделил ее на верхнюю и нижнюю части. Нижнюю часть, в свою очередь, вертикальной чертой (по благородным газам) он разделил на правое и левое поля.

Верхнее поле – обычное – кончается на никеле (№ 28). Здесь расположены элементы, наиболее распространенные в литосфере,

гидросфере и атмосфере. Левая часть этого поля занята преимущественно неметаллами (анионами), а правая – металлами (катионами).

Для нижнего левого поля характерны халькофильные металлы, преимущественно дающие соединения с серой, селеном, теллуrom. Здесь преобладают элементы сульфидных месторождений (Cu, Zn, As, Sn, Pb и т.д.).

Для нижнего правого поля характерны элементы остаточных кислых магм и гранитных пегматитов – Zr, Nb, Ta, U, TR и т.д.). Однако, здесь же расположены и элементы платиновой группы, характерные для ультраосновных магм и более близкие к соседним с ними элементам верхнего (обычного) поля.

В подавляющем большинстве геохимических классификаций не учитываются трансурановые элементы. Большинство авторов также не включает в них такие элементы, как Tc, Fr, At, содержания которых в природных средах ничтожно малы.

### ***Классификация В.И. Вернадского***

Подразделение химических элементов по характеру их поведения в процессах миграции.

1. *Благородные газы* – He, Ne, Ar, Kr, Xe. Соединения с другими атомами образуют исключительно редко, поэтому в природных химических процессах значительного участия не принимают.

2. *Благородные металлы* – Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au. Соединения редки. Преимущественно присутствуют в форме сплавов, и образуются в основном в глубинных процессах (магматических, гидротермальных).

3. *Циклические элементы* – H, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Ba, (Be, Cr, Ge, Zr, Sn, Sb, Te, Hf, W, Re, Hg, Tl, Pb, Bi). Наиболее многочисленная группа и преобладающая по массе. Для каждого элемента характерен определённый круг химических соединений, возникающих и распадающихся в ходе природных процессов. Таким образом, каждый элемент проходит цепочку

превращений, в конечном счёте, возвращаясь к исходной форме нахождения – и далее. Циклы не являются полностью обратимыми, так как часть элементов постоянно выходит из круговорота (и часть так же снова в него вовлекается).

4. *Рассеянные элементы* – Li, Sc, Ga, Br, Rb, Y, Nb, In, J, Cs, Ta. Безусловно, господствуют рассеянные атомы, не образующие химических соединений. Незначительная доля может участвовать в образовании самостоятельных минеральных соединений (большинство – в глубинных процессах, а J и Br – в гипергенных).

5. *Редкоземельные элементы* – La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Тяготеют к рассеянным. Основная черта – совместная миграция.

6. *Радиоактивные элементы* – Po, Rn, Ra, Ac, Th, Pa, U. Основная специфика в том, что в геохимическом процессе происходит постоянное превращение одних элементов в другие, что делает процессы их химической миграции наиболее сложными.

Элементы условности данной классификации:

- наличие химических элементов, занимающих промежуточное положение между группами, т.е. способных вести себя в миграционных процессах двояко; в этих случаях для отнесения такого элемента к одной из двух возможных групп «решающим аргументом будут наиболее яркие черты их геохимической истории».

- выделение в особую группу радиоактивных элементов не учитывает разную устойчивость изотопов; у ряда элементов существенной является доля как стабильных, так и нестабильных изотопов, и, естественно, геохимическая история соответствующих долей общего числа атомов данного элемента будет различной (K, Rb, Sm, Re и др.). Сейчас, в связи с процессами радиогенного загрязнения, необходимо учитывать и миграцию искусственных радиоактивных изотопов.

***Классификация Гольдшмидта***

Наиболее широко применяемая классификация. Элементы сгруппированы на основе их способности формировать естественные ассоциации в природных процессах. Это определяется рядом факторов:

1. Строение электронных оболочек, обуславливающее химические свойства элементов.
2. Положение элементов на кривой атомных объёмов.
3. Химическое «сродство» к тем или иным конкретным элементам, т.е. преимущественная склонность именно с этими определёнными элементами образовывать соединения (может измеряться значениями энергии образования определённых типов их соединений, например, оксидных).

Элементы подразделены на 5 групп:

*Литофильные* - Li, Be, B, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, I, Cs, Ba, TR, Hf, Ta, W, At, Fr, Ra, Ac, Th, Pa, U. Включены кислород и галогены, а также ассоциирующие с ними элементы, то есть преимущественно образующие кислородные и галоидные соединения. Последние – это те, которые расположены на пиках и нисходящих участках кривых атомных объёмов, а также имеют максимальные величины энергии образования оксидных соединений.

*Халькофильные* (или тиофильные, «любящие» серу) – S, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po). Те, которые ассоциируют преимущественно с медью и серой. Это – сера и её аналоги (селен, теллур), а также элементы, преимущественно склонные образовывать не оксидные, а сульфидные соединения. Для последних характерны 18-электронные внешние оболочки катионов, расположение на восходящих участках кривых атомных объёмов. Величины энергии образования кислородных соединений низкие. Некоторые способны существовать в самородном виде.

*Сидерофильные* - Fe, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt. Ассоциируют с железом. Все принадлежат к элементам с достраивающимися d-оболочками. Занимают промежуточное положение между лито- и

халькофильными: минимумы на кривой атомных объёмов, промежуточные значения энергии образования кислородных соединений. В равной мере распространены и в оксидных, и в сульфидных ассоциациях.

*Атмофильные* – все инертные газы, N, H. Все являются газами, свойственно по преимуществу атомарное или молекулярное (вне соединений) состояние (видимость того, что H представляет исключение, связана с тем, что атомарный водород теряется, рассеиваясь в космическом пространстве).

Неправомерным является дополнение этой классификации группой биофильных элементов.

### ***Классификация А.И. Перельмана***

Существует и широко применяется геохимическая классификация А.И. Перельмана, основанная на особенностях поведения химических элементов в зоне гипергенеза.

Кроме упомянутых геохимических классификаций существуют и многие другие (Н.П. Заварицкого, Ю.Г. Щербакова, Вашингтона, Берга и др.), но они, как правило, носят либо слишком общий, либо слишком частный характер и в современной геохимии практически не используются.

### ***Вопросы:***

- 1. Найдите сходства и отличия в приведенных геохимических классификациях.***
- 2. Какая из классификаций наиболее применима при описании геологических процессов?***
- 3. Оценить распространенность главных химических элементов земной коры в основных разновидностях горных пород – гранитах, диоритах, сиенитах, габбро, перидотитах, дунитах на основе их минералогического состава.***

## ***ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОБОЛОЧЕК ЗЕМЛИ***

Живое вещество распространено в пределах трёх геосфер: земной коры, атмосферы, гидросферы, а потому именно их химизм будет особенно важен.

В современном понимании биосфера – не среда жизни, а сверхсложная глобальная система, где в неразрывной связи существуют, с одной стороны, инертное вещество в твердой, жидкой и газовой фазах, а с другой – разнообразные формы живых организмов и их метаболиты. По определению В.В. Добровольского биосфера представляет собой единство живого вещества и пронизанной им наружной части земного шара. Живое вещество так же немислимо без биосферы, как последняя без живого вещества.

Три наружные оболочки Земли, различающиеся фазовым состоянием – твердая земная кора, жидкая гидросфера и состоящая из газов атмосфера – теснейшим образом связаны между собой, причем вещество каждой из них проникает в пределы других оболочек. То есть они не просто соприкасаются - они взаимодействуют между собой. Верхняя часть земной коры насыщена подземными водами. Значительный объем газов находится не только в атмосфере, а растворен в водах гидросферы, а также заполняет пустоты в почве и горных породах. В свою очередь, пары и мельчайшие капельки воды, а также мелкие твердые минеральные частицы (пыль) насыщают нижние слои атмосферы.

Живое же вещество и продукты жизнедеятельности организмов буквально пронизывают все вышеупомянутые оболочки. Происхождение оболочек, формирование их современного химического состава и его дальнейшая эволюция тесно взаимосвязаны. И эта связь в значительной мере обусловлена тем, что наружная часть планеты охвачена геохимической деятельностью живого вещества.

Масса земной коры оценивается в  $28,46 \times 10^{18}$  т, гидросферы –  $1,47 \times 10^{18}$  т ( т.е. почти в 20 раз меньше), а атмосферы – всего в  $0,005 \times 10^{18}$  т. Общая масса живого вещества по современным оценкам составляет лишь около 0,00001% массы земной коры. Таким образом, именно земная кора содержит

основной резерв химических элементов, которые вовлекаются в миграционные процессы, в том числе, и под воздействием живого вещества. Концентрация и распределение химических элементов в земной коре оказывает сильное влияние на состав живых организмов.

### ***Геохимия литосферы***

Из первых трех геосфер ведущая роль, несомненно, принадлежит земной коре, так как её общая масса многократно превосходит суммарную массу двух других оболочек. Поэтому данные об относительном содержании того или иного химического элемента в земной коре можно в значительной мере считать и отражающими его содержание в биосфере в целом.

Наружная твердая оболочка Земли - земная кора более чем на 99% сложена всего 9 основными элементами:

O (47%), Si (29,5%), Al (8,05%), Fe (4,65%), Ca (2,96%), Na (2,50%), K (2,50%), Mg (1.87%), Ti (0,45%). В сумме – 99, 48%. Из них кислород является абсолютно преобладающим. Это весовые %.

Есть и другой вариант оценки – по объёму (объёмные проценты). Вычисляется с учётом размеров атомных и ионных радиусов в конкретных минеральных соединениях, образуемых этими элементами. Содержания в земной коре наиболее распространённых элементов в объёмных процентах составляют (по В.М. Гольдшмидту): O – 93,77%, K – 2,14%, Na – 1,60%, Ca – 1,48%, Si – 0,86%, Al – 0,76%, Fe – 0,68%, Mg – 0,56%, Ti – 0,22%.

Очевидны достаточно существенные различия в распределении атомов химических элементов по весу и объёму:

- в резком понижении относительного содержания Al и особенно Si (из-за малых размеров их атомов, а для кремния – в ещё большей мере ионов в его кислородных соединениях)
- ещё более явно подчеркивается ведущая роль кислорода в литосфере (*оксисфера* по В.М. Гольдшмидту).

При этом выявлены «аномалии» в содержаниях некоторых элементов в литосфере:

- «провал» в содержаниях наиболее лёгких элементов (Li, Be, B) – объясняется особенностями процесса нуклеосинтеза (преимущественное образование углерода в результате соединения сразу трёх ядер гелия);
- относительно высокие содержания элементов, являющихся продуктами радиоактивного распада (Pb, Bi, а также Ar среди инертных газов).

В условиях Земли аномально низки содержания еще двух элементов: H и He. Это связано с их «летучестью». Оба эти элемента – газы, и, к тому же, самые легкие. Поэтому атомарные водород и гелий имеют тенденцию перемещаться в верхние слои атмосферы, а оттуда, не удерживаясь земным тяготением, рассеиваются в космическом пространстве. Водород до сих пор не потерян полностью, так как большая его часть входит в состав химических соединений – воды, гидроксидов, гидрокарбонатов, гидросиликатов, органических соединений и др. А гелий, являющийся инертным газом, постоянно образуется как продукт радиоактивного распада тяжелых атомов.

Таким образом, земная кора по существу является упаковкой анионов кислорода, связанных друг с другом кремнием и ионами металлов, т.е. она состоит почти исключительно из кислородных соединений, преимущественно, из силикатов алюминия, кальция, магния, натрия, калия и железа. При этом, в составе литосферы 86,5% приходится на чётные элементы (данные Г. Оддо, Италия).

Наиболее распространенные элементы принято называть *макроэлементами*. Элементы же, содержание которых составляет сотые доли процента и менее называются *микроэлементами*. Понятие это относительное, так как конкретный элемент может быть микроэлементом в одной среде, а в другой относиться к основным, т.е. макроэлементам (Например, Al в организмах – микроэлемент, а в литосфере - макроэлемент, железо в почвах – макроэлемент, а в живых организмах - микроэлемент).

Для обозначения величины содержания конкретного элемента в той или иной среде используется понятие «*кларк*». Наиболее сложной задачей

является определение кларков для литосферы в целом, так как её строение очень неоднородно. Уточнение данных Ф.У. Кларка продолжалось на протяжении всего XX века. Наиболее точные значения распространенности элементов в земной коре удалось получить только после того, как стало возможным привлечь данные о строении океанического дна (с 60-х гг. XX в., когда начались работы по программе глубоководного океанического бурения). О том, что на современном этапе получена картина, достаточно полно отражающая реальное распределение химических элементов в литосфере, свидетельствует хорошая сходимость подсчётов, производившихся в последние 20-30 лет исследователями из различных стран, использовавшими разный набор исходных данных и различные методики осреднения. Противоречивыми остаются пока данные лишь по небольшому числу мало распространённых элементов, и уточнение их кларков ещё остаётся в числе задач будущих геохимических исследований.

Помимо знания кларков для литосферы в целом, в практике геохимических исследований необходимо также учитывать кларки для различных типов горных пород, поскольку специфика их химизма отражается на геохимической специализации развитых на этих породах ландшафтах. Например, основной объём литосферы сложен силикатными и алюмосиликатными горными породами. Подчинённое значение имеют породы карбонатные, фосфатные, сульфатные, галогенные, сульфидные, алюмооксидные, железоксидные и другие ещё более редкие химические типы.

Существенные различия в геохимической специализации имеются и внутри этих типов горных пород (деление силикатов на кислые и основные).

В кислых относительно повышены концентрации Li, Be, Rb, TR, Ba, Tl, Th, U, Ta. В основных – Cr, Sc, Ni, V, Co, Pt.

Часть элементов ведёт себя безразлично по отношению к изменению кремнекислотности горных пород.

Геохимические справочники содержат точные цифры кларков, вычисленных различными авторами. В практике геохимических исследований их точные значения бывают нужны не всегда. Но порядок этих значений для каждого элемента представлять необходимо.

Приведем порядок кларков различных элементов по В.Ф. Барабанову (в г/т):

Более 10 000 г/т - O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K.

1000-10 000 - Mn, Ti.

100-1000 - C, F, P, S, Cl, Rb, Sr, Zr, Ba.

10-100 - Pb, Th, Y, Nb, La, Ce, Nd, Li, B, N, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga.

1-10 - Eu, Dy, Ho, Er, Yb, Hf, Ta, W, Tl, U, Ge, As, Br, Mo, Sn, Sc, Pm, Sm, Be.

0,1-1,0 - Cd, Bi, In, Tl, I, Sb, Lu.

0,01-0,1 - Ar, Se, Ag, Hg.

0,001-0,01 - Re, Os, Ir, Ru, Rh, Pd, Te, Pt, He, Au.

По этой градации элементы, имеющие кларки выше 1000 г/т будут относиться к *макроэлементам*. Те, у которых кларки ниже – *микроэлементы*.

Из вышеприведенных данных видно, что некоторые элементы, которые уже давно известны и широко используются человечеством, а соответственно, хорошо знакомые каждому из нас, на самом деле являются очень редкими. В то же время, часть достаточно широко распространенных элементов практически не используется или используется пока очень слабо. Например, медь имеет значительно меньшую распространенность, чем цинк; распространенность свинца сравнима с распространенностью галлия; а ртуть является более редкой, чем любой из так называемых редкоземельных элементов. Вместе с этим, относительно распространенными оказываются многие необычные на наш взгляд элементы. Так, рубидий находится в природе в количествах, сравнимых с никелем, ванадий – значительно более распространенный элемент, чем

олово, скандий – чем мышьяк, а гафний более распространен в природе, чем йод.

Это связано с тем, что некоторые элементы, хотя и находятся в земной коре в заметных количествах, оказываются рассеянными в различных минералах, образованных другими элементами и никогда не встречаются в высоких концентрациях. В.И. Вернадский назвал их *рассеянными элементами*. Примерами могут быть рубидий, рассеянный в калиевых минералах и галлий в минералах алюминия. Другие элементы, например, титан и цирконий, хотя и образуют собственные минералы, воспринимаются как достаточно редкие. Дело в том, что минералы этих элементов обычно являются акцессорными, т.е. рассеяны в горных породах в незначительных количествах. Многие же сравнительно редкие элементы, такие как золото, медь, серебро, платина, свинец, цинк и др., известные с глубокой древности, не только образуют самостоятельные минералы, но и способны образовывать значительные скопления, т.е. концентрироваться в ходе природных процессов, что делает их сравнительно легко доступными для добычи и последующего использования человеком.

Учёт кларков безусловно необходим для правильного понимания закономерностей процессов миграции химических элементов. С уменьшением кларка снижается активная концентрация элемента, становится невозможным выпадение самостоятельной твёрдой фазы из водных растворов и других способов образования самостоятельных минеральных видов. Поэтому способность к самостоятельному минералообразованию зависит не только от химических свойств элемента, но и от его кларка.

Большую роль в процессах концентрации и рассеяния элементов в земной коре играет *изоморфизм*.

Свойство всех химических элементов - нахождение в природе в рассеянном состоянии и повсеместно в различных концентрациях. Этот факт впервые констатировал В.И. Вернадский, он получил название *закона рассеяния химических элементов Вернадского*. Но часть элементов способна

кроме рассеянной формы нахождения присутствовать в природе и в другой форме – в форме химических соединений. А элементы с низкими концентрациями присутствуют только в рассеянной форме.

В мире минеральных агрегатов рассеяние химических элементов не является равномерным, оно тоже подчиняется каким-то закономерностям, связанным с химическими свойствами элементов. В первую очередь, это распределение регулируется явлениями изоморфизма.

*Изоморфизм* – это способность близких по свойствам химических элементов замещать друг друга в переменных количествах в кристаллических решётках. Различают изоморфизм *совершенный* – когда взаимозаменяемые элементы могут замещать друг друга в любых соотношениях (ограничиваясь только соотношениями содержаний этих элементов в системе), и *несовершенный* – когда замещение возможно только до определённых пределов. Естественно, что чем ближе химические свойства, тем совершеннее изоморфизм.

Другими вариантами нахождения рассеянных атомов элементов в земной коре являются их локализация в дефектах кристаллической решетки, в её полостях, а также - в сорбированном состоянии на поверхности других частиц, в том числе, и коллоидных.

### ***Геохимия гидросферы***

Водная оболочка - гидросфера (от греческого "гидрос" - вода) объединяет в себе моря и океаны, а также все водоемы в пределах суши: реки, ручьи, озера, болота и т.д., вплоть до мелких луж. Эта оболочка во много раз тоньше атмосферы. В океанах ее толщина в основном находится в пределах 4-5 км, лишь в самых глубоких местах достигая 10 км или чуть более. Обычная глубина водоемов на суше - от нескольких метров, десятков метров, до тысячи метров (Байкал). Но, несмотря на столь незначительные размеры, гидросфера играет важнейшую роль в формировании облика нашей планеты, в процессах, происходящих на ее поверхности.

Большая часть поверхности нашей планеты представляет собой водную оболочку (71% площади поверхности Земли приходится на Мировой океан). Можно сказать, что континенты как бы плавают в Мировом океане. Основные компоненты воды – водород и кислород. Гидросфера представляет собой прерывистую оболочку, образованную пресной, соленой и твердой водой. Она включает в себя океаны с морями и заливами, озера, воды рек и ручьев, грунтовые воды, а также снег и лед.

97% (1370000 км<sup>3</sup>) общей массы воды в биосфере Земли сосредоточено в Мировом океане, средняя глубина которого около 3800 м. На долю пресной воды приходится всего 2%, причем лишь 0,025% (360000 км<sup>3</sup>) пресной воды находится в жидком состоянии (в реках озерах и других водоемах, почве), 1,6% - это лед, а 4% - подземные воды, большая часть которых представляет собой глубинные рассолы.

Вода – самое удивительное природное соединение на Земле – источник жизни и условие ее формирования. Э. Дюбуа предполагал, что «жизнь есть одушевленная вода». Нет природного тела, которое могло бы сравниться с ней по влиянию на ход основных, самых грандиозных геологических процессов», – писал В.И. Вернадский.

Вулканы Земли в совокупности выбрасывают в атмосферу около 40 миллионов тонн водяного пара. Любая минеральная частица, выглядящая вроде бы совершенно сухой, при нагревании примерно до 500°С растрескивается под давлением пара, в который превратилась вода, изначально содержащаяся в микроскопических трещинках или включениях. В составе живых организмов вода основной компонент (от 60 до 98% массы тела). Диапазон температурных условий в биосфере таков, что вода здесь может находиться в трёх различных состояниях (жидком, твёрдом и газообразном) и переходить из одного состояния в другое. Это придаёт процессам её круговорота особую динамичность и разнообразие.

Свойства воды резко отличают ее от всех известных веществ на Земле. Вода – аномальное вещество. Причем аномальны практически все свойства

этой самой распространенной на Земле жидкости. Аномальны ее теплоемкость, коэффициент теплового расширения, величина поверхностного натяжения, температуры кипения и замерзания, диэлектрическая постоянная и т.д. По этим параметрам вода резко отличается от всех других известных жидкостей. У подавляющего большинства веществ твердая фаза тяжелее жидкой, а лед легче воды и плавает на ее поверхности. Причина – ажурная кристаллическая структура льда.

Многие «странности» воды объясняются своеобразием строения ее молекулы – самой маленькой из трехатомных молекул. Радиус молекулы воды лишь ненамного превышает радиус иона кислорода. Угол, между линиями, соединяющими протоны с центром атома кислорода, равен  $105^\circ$ . Такая структура обуславливает крайне неравномерное распределение зарядов в молекуле воды. Молекула воды является своеобразным диполем, один конец которого несет положительный заряд, а другой заряжен отрицательно. Таким образом, многие особенности воды объясняются наличием водородных связей.

Оказывается, нагретая вода даже после охлаждения некоторое время остается в метастабильном (активированном) состоянии и обладает повышенной способностью растворять многие вещества, например, карбонаты. По мнению Д.И. Менделеева, свойства воды во многом определяют свойства растворов.

В.И. Вернадский считал воду особым минералом и выделял 485 ее видов, при этом он отмечал, что общее количество ее видов превышает 1500.

Все воды он разделил на 3 подгруппы: твердую воду (льды), газообразную (надземные и подземные пары) и жидкую. Среди жидких вод им были выделены классы пресных, соленых и рассольных вод. По физико-геологическим параметрам и характеру водовместилищ им были выделены царства, подцарства и семейства вод:

*Царства:* поверхностных, подземных и глубинных вод.

*Семейства:* озерных, болотных, пластовых и др. вод.

По газовому составу: кислородные, углекислые, метановые, азотные, сероводородные, водородные воды и т.д.

Таким образом, классификация В.И. Вернадского учитывает не только геохимические особенности вод, но и физико-географические, а также геологические условия их распространения.

Все природные воды тесно связаны между собой и находятся в постоянном движении. Даже самые глубокие подземные воды участвуют в общем круговороте. Вода – самая универсальная и самая важная среда миграции. Все природные воды содержат растворенные газы, ионы недиссоциированные молекулы и коллоидные частицы. Вода – «это кровь земной коры».

### ***Морские воды***

Так как морская вода составляет основную массу гидросферы, именно ее состав без особой ошибки может быть принят за средний состав этой оболочки. Плотность этой воды нормальной солености при 0С<sup>0</sup> составляет 1,028. В океанических водах, помимо главных элементов - кислорода и водорода, входящих в состав самой воды, содержатся в растворенном состоянии многие химические элементы. Причем общее содержание количество растворенных соединений (или солей) в морской воде - соленость морской воды принято выражать в граммах на килограмм морской воды или в частях на тысячу (‰) или промилях. В открытом океане соленость колеблется в среднем около 35 ‰, поднимаясь до 40 ‰ в Красном море и Персидском заливе.

Приведем общее количество основных веществ и химических элементов, содержащихся в морской воде (в млн. т):

Cl – 26 513 610 000, Na – 14 746 680 000, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - 3 70 370 000, S – 1 216 300 000, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Mg – 1 776 890 000, Ca – 558 960 000, K – 530 190 000, 195 910 000, Br – 92 201 000, Sr -11 097 000, B – 6 096 000, Si – 4 110 000, Mo – 13 700, Zn – 6 850, Fe -4658, Al – 1370, Au – 15,1.

Основную массу растворенных соединений составляют хлориды распространенных щелочных (в первую очередь, натрия и калия) и щелочноземельных элементов, меньше содержится сульфатов, еще меньше гидрокарбонатов. Среди рассеянных элементов отчетливо доминируют бром, стронций, бор и фтор, в значительном количестве присутствуют йод и барий. В то же время, железо и алюминий, играющие роль главных элементов в земной коре, в океане имеют концентрацию более низкую, чем молибден и цинк.

Химические элементы в гидросфере находятся в разнообразных формах. Среди них наиболее характерны простые и комплексные ионы, а также молекулы, находящиеся в состоянии сильно разбавленных растворов. Распространены ионы, сорбционно связанные с частицами коллоидных и субколлоидных размеров, присутствующими в составе морской воды в виде тонкой взвеси. Особую группу составляют элементы органических соединений.

Морская вода также содержит в растворенном состоянии и газы. Поскольку атмосфера и гидросфера находятся в контакте, должно существовать определенное соотношение между количеством газов в растворе и их парциальным давлением в атмосфере.

Б. Мейсон приводит данные по концентрациям некоторых газов, растворенных в морской воде: кислород – 0 -9 мг/л, азот – 8,4-14,5 мг/л, углекислый газ – 34 – 56 мг/л, аргон – 0,2-0,4 мг/л, гелий и неон –  $1,7 \times 10^{-4}$  мг/л, сероводород – 0 -22 мг/л.

### ***Пресные воды***

Несмотря на то, что общее количество наземных вод незначительно по сравнению с общей массой гидросферы, геохимически они очень важны, поскольку принимают активное участие в большинстве процессов, протекающих в биосфере. Для понимания этих и других процессов, происходящих в зоне гипергенеза, необходимо знать состав этих вод, т.е их

основные химические параметры. В первую очередь, это *минерализация, ионный состав и окислительно-восстановительные условия вод*.

Минерализация отражает общее количество растворённых минеральных веществ. А.И. Перельманом выделяются следующие семейства:

1. *Ультрапресные воды* ( $< 0,1$  г/л). Большая часть атмосферных осадков, поверхностные и грунтовые воды тундровых, высокогорных ландшафтов. Обладают повышенной растворяющей способностью (интенсивный карьер – очень характерен для тех, кто долгое время работал в Арктике или в высокогорье).

2. *Пресные воды* (0,1-1 г/л). Характерны для большинства рек, озёр и грунтовых вод во влажном климате.

3. *Солоноватые воды* (1-3 г/л). Развита в степях, саваннах, пустынях. Растворяющая способность ослаблена, из них при небольшом повышении концентрации осаждаются труднорастворимые соли, что вызывает карбонатизацию и огипсование почв.

4. *Солёные воды* (3-36 г/л). Океаны, слабо солёные озёра, часть грунтовых вод.

5. *Рассолы* ( $> 36$  г/л). Солёные озёра и грунтовые воды наиболее засушливых ландшафтов. Осаждение широкого химического набора солей.

***Ионный состав вод.*** Ведущее значение для классификации имеют только ионы элементов с высокими кларками (O, Ca, Mg, Na, K, S, Cl и др.). Наиболее распространены в ландшафтах три катиона ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ) и три аниона ( $\text{HCO}_3^{-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^{-}$ ). Иногда ведущее значение приобретают  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HS}^{-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ . Также велико значение содержаний ионов  $\text{H}^{+}$  и  $\text{OH}^{-}$ , но это уже касается выделения классов вод по кислотности – щёлочности.

Ионный состав вод определяет их многие геохимические свойства, а также возможности использования в хозяйственной деятельности.

Виды вод по анионному составу:

- гидрокарбонатные;
- сульфатные;

- хлоридные.

Дальнейшее подразделение природных вод производится по катионному составу и соотношениям ионов.

*Щелочно-кислотные условия вод.* Характеризуются величиной рН – отрицательным логарифмом концентрации водородных ионов. От изменения этого параметра существенно зависит растворимость различных соединений. Так, осаждение из растворов гидроксидов металлов зависит, главным образом, от соотношения двух параметров: величины рН и концентрации ионов металлов в растворе.

Классы вод по щелочности-кислотности:

*Сильнокислые* (рН < 3-4). Распространены, как правило, на небольших площадях. Возникновение обычно связано с окислением сульфидов, проявлениями вулканической деятельности. Широко распространены в техногенных ландшафтах.

*Слабокислые* (рН – от 3-4 до 6,5). Кислотность обусловлена разложением органических веществ. Широко распространены в гумидных ландшафтах.

*Нейтральные и слабощелочные* (рН от 6,5 до 8,5). Характерны для аридных ландшафтов, в условиях более высокой концентрации карбонатных ионов.

*Сильнощелочные* (рН > 8,5) – содовые воды. Высокая щёлочность обусловлена присутствием  $\text{NaHCO}_3$ .

Органические соединения обладают способностью усреднять сильнокислую и сильнощелочную среду. Слабые органические кислоты нейтрализуют щёлочи и делают щелочную реакцию более слабой, а слабые органические основания таким же образом нейтрализуют сильные кислоты.

*Окислительно-восстановительные условия вод.* Окисление – отдача электронов, восстановление – их присоединение. Важнейший окислитель в ландшафтных средах – кислород, что обусловлено его высоким кларком и химической активностью. Важные окислители –  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и др.

Важнейшие восстановители –  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$  и другие органические соединения,  $\text{Fe}^{2+}$  и др. Один и тот же элемент, в зависимости от ионной формы его нахождения, может быть либо окислителем, либо восстановителем ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ...).

Так как в любых химических процессах окисление всегда сопряжено с восстановлением и наоборот, об окислительных или восстановительных реакциях говорят применительно к конкретным ионам или группам ионов. (Окисление в виде реакции с кислородом сопровождается восстановлением кислорода, а восстановление сульфатов или соединений трёхвалентного железа при взаимодействии с органическими соединениями – окислением этих органических соединений).

Любая среда, в которой протекают окислительно-восстановительные реакции, может характеризоваться уровнем окисленности (или восстановленности). Количественный показатель – окислительно-восстановительный потенциал ( $E_h$ ). Он существенно влияет на характер миграции многих химических элементов, нередко являясь определяющим параметром. Пример: активная миграция  $\text{Fe}^{2+}$  в северных болотах в условиях низкого  $E_h$ . Воды засушливых степей и пустынь с высоким  $E_h$  неблагоприятны для миграции  $\text{Fe}$ , так как в этих условиях железо находится в трёхвалентной форме, образуя труднорастворимые соединения.

Классы вод по окислительно-восстановительным условиям:

1. *Кислородные воды.* Характерно присутствие свободного кислорода, поступающего из воздуха или за счёт фотосинтеза водных растений.  $E_h$  выше +0,15 В, часто выше 0,4 В. железо обычно в трёхвалентной форме. Воды с высокой окислительной способностью, в них действуют аэробные бактерии, окисляющие органические вещества.

2. *Глеевые воды.* Восстановительные без сероводорода. Формируются там, где мало свободного кислорода и много органических остатков. Органические вещества окисляются анаэробными бактериями за

счёт кислорода неорганических соединений. Fe, Mn – двухвалентны, имеют высокую подвижность. Eh всегда ниже 0Б4 В, часто ниже 0.

3. *Сероводородные воды.* Содержат  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ . Возникают в бескислородных условиях при высоких содержаниях  $\text{SO}_4^{2-}$ , где анаэробные бактерии окисляют органические вещества за счёт восстановления сульфатов. Характерны для солончаков, илов солёных озёр, глубоких подземных вод в некоторых районах, для побережий, подпитываемых морскими водами (мангры). Условия для осаждения металлов. Fe и многие другие металлы не мигрируют, так как образуют труднорастворимые сульфиды. Eh обычно ниже 0, до -0,5 В.

Распределение этих классов в ландшафтах по вертикали не одинаково. Кислородные воды преобладают выше кислородной поверхности, ниже неё господствуют восстановительные условия.

Классификация вод по параметрам щелочности – кислотности и окислительно-восстановительным условиям может быть совмещена. В итоге выделяется 12 классов вод.

Поле изменчивости параметров pH и Eh можно представить в виде бинарной диаграммы, на которой области устойчивости различных соединений (pH-Eh диаграммы). Анализ таких диаграмм позволяет выделить естественные и запрещённые ассоциации химических соединений в природных ландшафтах.

Мировой океан – ключевое звено в биосфере. Его значение определяется несколькими факторами: ролью в энергетическом балансе (воды Мирового океана – аккумулятор тепловой энергии; избыток солнечной радиации расходуется на испарение океанических вод); ролью в круговороте воды (океан как накопитель вод и начальное звено в экзогенном круговороте воды); ролью океана как двустороннего фильтра (с одной стороны – осаждающего основной объём загрязнителей, поступающих с суши; с другой – растворяющего и осаждающего излишки вулканических и атмосферных газов).

Именно с океана началось формирование биосферы Земли, и сейчас здесь развиты многочисленные сообщества живых организмов с огромной биомассой и высоким видовым разнообразием. Здесь зародилась жизнь в известных нам формах, здесь же она развивалась на протяжении более трёх миллиардов лет – и лишь потом живые организмы стали осваивать иные обстановки в пределах географической оболочки нашей планеты.

Но основную роль в циркуляции воды на Земле играет атмосферная влага – водяной пар и взвешенные частицы. Поступает вода в атмосферу в результате испарения под действием солнечной радиации. При этом, чем больший поток солнечной радиации достигает поверхности океана, тем большая доля энергии тратится на испарение (по отношению к нагреванию водной поверхности). Это очень важный механизм, способный существенно сглаживать температурные колебания и обеспечивать высокую степень стабильности температурного режима. Возможно, именно благодаря наличию Мирового океана с его терморегулирующей ролью значения температур в географической оболочке Земли за всю её геологическую историю никогда не выходили за рамки диапазона, в котором могут существовать известные нам формы жизни.

Водяной пар поднимается в более высокие слои атмосферы, а потоки воздушных масс разносят его по всей поверхности планеты. Охлаждаясь в атмосфере, водяной пар конденсируется и выпадает на поверхность в виде атмосферных осадков. Большая часть их (около 77%) выпадает над поверхностью океана. Так что основная доля круговорота воды замыкается в рамках системы гидросфера-атмосфера. Остальная часть поступает на поверхность суши, откуда, в конечном счёте, большей частью стекает обратно в океан. Если бы механизм испарения с поверхности океана и атмосферного переноса не действовал, поверхность суши оказалась бы безводной.

Поступление вод на сушу активизирует процессы выветривания (физическое дополняется химическим, которое в отсутствие воды

проявлялось бы в весьма незначительных масштабах). Оно же обеспечивает водную транспортировку – главный механизм переноса вещества в экзогенном геологическом круговороте. В воде растворяются и газы, и минеральные вещества – и они же выделяются из растворов обратно, в другие оболочки. При этом те или иные вещества могут поглощаться водной средой из одной оболочки, а отдаваться в другую (осаждение первично атмосферного углерода в составе карбонатных отложений; выделение в атмосферу сероводорода, образованного за счёт растворённых сульфатных солей). Таким образом, с точки зрения обмена веществом именно круговорот воды связывает между собой все первичные компоненты биосферы.

Местные круговороты воды осуществляются в пределах ландшафтов и ландшафтно-геохимических систем, также связывая их в единое целое.

Часть воды всё время выходит из географического круговорота, связываясь с минеральным веществом в реакциях химического выветривания. Но, в конечном счёте, она всё равно возвращается в гидросферу, когда минералы снова теряют связанную в них воду в глубинных процессах (более широкий, геологический круговорот воды).

### ***Геохимия атмосферы***

Воздушная оболочка, называемая атмосферой, (от греческого "атмос" - воздух и "сфера" - шар) окружает Землю со всех сторон, простираясь на высоту более 1000 км над поверхностью суши и океана. Резкой границы между атмосферой и космическим пространством нет: просто чем выше, тем воздух становится все разреженнее.

Основу атмосферы составляют азот, кислород, углекислый газ, водяной пар и др., а именно, – аэрозоли, пыль, солевые частицы. Газовый состав атмосферы формируется за счёт выделения газов из трёх основных источников: вулканической деятельности; биогенных процессов (жизнедеятельности организмов, разложения органического вещества); техногенной деятельности.

По мере удаления от поверхности земли, атмосфера становится все более и более разреженной, постепенно переходя в межпланетное пространство. Выше 600 км атомы и молекулы движутся по эллиптическим орбитам в гравитационном поле Земли. Нижняя часть атмосферы, в которой конвекция происходит особенно интенсивно, называется тропосферой. Выше расположена стратосфера, а за ней – ионосфера. Граница между тропосферой и стратосферой изменяется в зависимости от времени года и широты, но, в среднем, ее можно провести на высоте 10-15 км.

В настоящее время газовый состав тропосферы (а в ней заключено более 90% массы атмосферы) следующий:  $N_2$  – 78,09%;  $O_2$  – 20,96%; Ar – 0,93%,  $CO_2$  – 0,03%, а также небольшие количества гелия, водорода, криптона, ксенона, озона. Двуокись углерода (углекислый газ), концентрация которой всего несколько сотых процента, необходима для жизни растений, являясь источником их питания. Озон, большая часть которого сосредоточена в пределах стратосферы, играет жизненно важную роль, задерживая ультрафиолетовое излучение Солнца.

Кроме постоянных компонентов, в атмосфере могут присутствовать и другие составляющие, которые необходимо принимать во внимание. Среди них наибольшее значение имеют пары воды, количество которых изменяется от 0,02 до 4% по весу. Содержание паров воды зависит от целого ряда факторов, из которых наиболее важным является температура.

Водяной пар в атмосфере играет большую роль, регулируя климатические условия. Он поглощает тепловое излучение, что приводит к выравниванию температур воздуха на различных широтах, чего бы не было на планете, лишенной атмосферы.

Из временных составных частей атмосферы особенно важен хлорид натрия, значительное количество которого ежегодно выпадает на поверхность Земли с дождевыми осадками. Наибольшее количество хлорида натрия в воздухе наблюдается вблизи морей и резко уменьшается при удалении от побережья, так как большая его часть поступает в атмосферу с

водяным паром из океана. В атмосфере обнаружены и другие галогены – фтор, бром и йод, основным источником которых также является океан.

Постоянно поступающие в атмосферу газы техногенного происхождения называются малыми газовыми составляющими (МГС), так как их общая доля в составе количественно невелика. Но их накопление в атмосфере сопровождается противоположной тенденцией к снижению доли свободного кислорода, а это уже один из ведущих газов в её составе.

Количество соединений серы (сернистый газ и сероводород) в атмосфере сильно варьирует и их скорее следует рассматривать как загрязнение (в результате вулканической деятельности, жизнедеятельности микроорганизмов и разложения органических остатков, а также техногенного загрязнения), чем ее нормальные составные части.

В последние годы отмечается и все возрастающее влияние продуктов работы двигателей внутреннего сгорания на геохимию атмосферы, особенно в крупных городах. Автомобили являются одним из основных источников окиси углерода, поступающей в атмосферу. Окись углерода (угарный газ) начинает быть опасной для человека при концентрации в воздухе около  $10^{-2}\%$ , если такая концентрация сохраняется в течение нескольких часов.

Серьезным источником загрязнения атмосферы являются и соединения свинца, являющиеся добавками в топливо. Среднее суммарное загрязнение свинцом в северном полушарии в 70-е годы прошлого века только за счет сжигаемого бензина составляло  $10 \text{ мг/м}^3$ . Кроме, того, в атмосферу постоянно поступает большое количество твердых частиц в виде пыли, в том числе и промышленной, нередко обогащенной тяжелыми металлами.

На протяжении истории Земли роль разных источников менялась. Менялся и состав атмосферы. Но изменения, происходящие естественным путём, протекают очень постепенно. Значительные отличия проявляются, как правило, по прошествии сотен тысяч или даже миллионов лет. Поэтому биота к таким изменениям в основном успевает приспособиться.

### *Геохимия биосферы*

*Органическое вещество* в составе биосферы включает в себя два основных компонента: *живое вещество* и *биогенное вещество* – органические и органо-минеральные продукты, созданные живым веществом. Органическое вещество является одним из наиболее важных составляющих почвы. Живые существа могут состоять только из органических веществ, но органические вещества – совершенно не обязательно – живые.

Постоянно существующая планетарная совокупность организмов с позиций геохимии может рассматриваться как особая форма материи – живое вещество. Его главное свойство – *непрерывный интенсивный массообмен химических элементов с окружающей средой*.

По этой причине живое вещество играет роль ведущего фактора геохимической дифференциации элементов на Земле. Биогеохимическая роль организмов зависит от их размеров, быстроты размножения и энергии взаимодействия с окружающей средой. Чем меньше величина организма, тем быстрее идет размножение (и в большем количестве), тем быстрее смена поколений, тем больше их роль в геологических, геохимических, почвенных процессах.

*Живое вещество.* Живые вещества способны размножаться. Живые существа не могут быть без обмена веществ. Все живые существа обмениваются веществом с окружающей средой. Одни вещества поступают внутрь организма, другие, ненужные, опять выводятся из организма во внешнюю среду.

Распределение живого вещества на Земле крайне неравномерно, т.е. биосфера имеет мозаичную структуру.

Жизнь стремится заполнить в максимальном объеме любое пригодное для нее пространство. Современными исследованиями установлено, что верхняя граница распространения живых организмов определяется губительным действием радиации. Низкие температуры верхних слоев тропосферы при этом оказывают защитное действие, так как

жизнеспособность микроорганизмов сохраняется дольше при низких температурах. Так называемый аэропланктон в большей или меньшей степени населяет всю тропосферу. Вероятнее всего – верхним пределом распространения живого вещества является граница тропосферы и стратосферы.

Точных данных о нижнем пределе распространения живого вещества до сих пор нет. Вероятнее всего, на суше нижний предел жизни находится на глубине примерно в 10-12 км (на этих глубинах обнаружены пурпурные тионово-кислые бактерии, использующие свободный кислород, выделяющийся при разложении воды нефтяных месторождений под влиянием излучения радиоактивных элементов. Кроме того, примерно на таких же глубинах обнаружены термофильные, существующие при температуре 104°С сульфатвосстанавливающие бактерии). Под океанами жизнь, вероятнее всего, распространена до глубины 0,5- 1 км от дна.

Современное вещество биомассы составляет лишь около 0,00001% массы земной коры. А общая продукция биомассы только за последний миллиард лет (по оценкам Базилевич и Розова) на порядок превосходит массу земной коры. Поэтому суммарное влияние деятельности живого вещества на состав биосферы за всё время её существования многократно выше, чем его количество.

Селективно поглощая химические элементы, организмы вызывают в окружающей среде биогенную дифференциацию элементов. Газообразные метаболиты, поступая в газовую оболочку, постепенно изменяют ее состав. Жидкие метаболиты и продукты отмирания влияют на кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия природных вод, которые закономерно преобразуют верхнюю часть земной коры – извлекают из нее определенные химические элементы, вовлекают их в водную миграцию и в итоге способствуют формированию химического состава Мирового океана и осадочных горных пород.

Каждый индивидуальный организм смертен, но жизнь в форме продолжающихся поколений бесконечна. Воздействие организмов на окружающую среду, не прерываясь ни на мгновение, продолжалось около 4 миллиардов лет, т.е. на протяжении всей или почти всей геологической истории Земли.

Все организмы состоят в основном из воды и органического вещества. В то же время, в любом организме обязательно присутствует некоторое количество химических элементов, которые при полном разрушении организма (испарении воды и сгорания органического вещества до углекислого газа) образуют минеральный остаток (золу).

Выявление состава любого организма, а тем более расчет среднего состава живого вещества представляет сложную задачу по многим причинам. Прежде всего, необходимо учитывать, что содержание основного компонента живых организмов – воды - варьирует в широких пределах. Например, в планктоне ее почти 99%, а в стволах деревьев – только 60%.

Для того, чтобы исключить влияние сильно варьирующих количеств воды и привести содержания химических элементов в форму, удобную для сравнительного анализа, применяется расчет содержаний элементов на абсолютно сухое органическое вещество, т.е. высушенное до постоянной массы при температуре 102-105 °С. В этом случае получают содержания химических элементов не в реальных живых организмах, а в их условной сухой биомассе.

В обезвоженном органическом веществе немногим менее половины составляет углерод. Другими главными компонентами являются кислород, водород и азот.

Если не только избавиться от воды в организме, но и сжечь сухое органическое вещество, то будут удалены четыре этих главных элемента и останется только сумма минеральных веществ, входивших в состав организма – зола. В зольном остатке можно более точно определить

соотношение остальных химических элементов, находившихся в органах и тканях живого организма.

Определение кларков живого вещества затруднено еще и тем, что очень сильны колебания химического состава разных организмов (причем организмов не только разных биологических видов, но даже одного вида в различных условиях обитания, а также организмов разного возраста). Неодинакова и концентрация химических элементов в различных тканях организма.

Особенностью биосферы является существенное различие суммарных масс различных живых организмов. Этот факт весьма важен, так как значение кларка элемента в живом веществе, скажем, Мировой суши зависит не столько от его концентрации во всех организмах, сколько от концентрации его в тех организмах, которые составляют преобладающую часть массы живого вещества.

Известно, что биомасса – общее количество живого вещества в биосфере в целом или в какой-то её части. Подразделяется на *фитомассу* и *зоомассу*.

Установлено, что доминирующую часть массы живого вещества Мировой суши (и всей планеты в целом) образуют высшие растения. То есть в любом ландшафте абсолютно преобладает фитомасса. Зоомасса обычно не превышает 1-2% от фитомассы, в редчайших случаях достигает 10%. В составе зоомассы беспозвоночные в 10-100 раз преобладают над позвоночными, травоядные – в сотни и тысячи раз над хищниками.

Масса живого вещества океана составляет менее 1% массы растительности Мировой суши. Особенность структуры живого вещества океана в том, что масса *консументов* превышает массу *продуцентов* – фотосинтезирующих организмов.

Суммарная масса животных и бактерий Мирового океана близка к  $4,5 \times 10^9$  т, а масса растений всего  $3,5 \times 10^9$  т. Преобладающую часть массы продуцентов океана составляет фитопланктон.

Химический состав живого вещества суши и океана неодинаков. Живое вещество океана отличается более высоким содержанием воды (около 80%), азота и серы, а также значительно большим содержанием зольных элементов (40-50% от сухой биомассы). В растениях океана по сравнению с растительностью суши значительно выше концентрация почти всех главных зольных элементов, особенно натрия и магния, а также хлора и серы.

Еще заметнее выражено превышение концентраций многих рассеянных элементов. Так, в фотосинтезирующих организмах океана в сотни раз выше концентрация йода и брома, в десятки раз - некоторых тяжелых металлов: кадмия, цинка, ртути, свинца, ванадия и др., а также мышьяка.

Так как современная биомасса океана очень мала по отношению к биомассе Мировой суши и, учитывая незначительность относительной роли зоомассы последней, состав растительности суши обуславливает состав всего живого вещества Земли. Таким образом, по данным Е.А. Романкевич (1988) в живой (сырой) биомассе содержится в среднем 60% воды, 38% органического вещества и 2% зольных элементов.

Кларки живого вещества (по А.П. Виноградову с уточнениями), рассчитаны на сырую массу: процентные содержания (O – 70, C – 18, H – 10,5); порядок  $10^{-1}$  % - N, Ca, Mg, Na, K, P, Cl, Si; порядок  $10^{-2}$  % - S, Fe. Содержания остальных элементов – значительно ниже.

В биомассе животных также преобладают углерод, азот, водород, кислород, в заметных количествах присутствуют фосфор и сера - компоненты белка.

Для большинства элементов кларки для живого вещества существенно ниже литосферных. Большая степень корреляции (хотя бы на уровне порядка) наблюдается с составами гидросферы и атмосферы. Но и здесь есть своя специфика (наиболее заметна значительная роль в живом веществе углерода).

Утверждение В.И. Вернадского о том, что в живом веществе находятся все химические элементы, долгое время подвергалось сомнению, что было

связано с отсутствием достаточно чувствительных методов для обнаружения незначительных количеств химических элементов. Впоследствии выяснилось, что размах колебаний концентраций рассеянных элементов в живом веществе значительно больше, чем главных, причем концентрация рассеянных элементов существенно варьирует даже в однотипных организмах в пределах не только различных территорий, но и одного региона.

Так как состав фитомассы суши определяет кларки всего живого вещества Земли, то наибольший интерес представляют данные о содержании рассеянных элементов в растениях. К настоящему времени имеется значительный объем информации, однако она распределена неравномерно и относится, преимущественно, к вегетирующим органам растений.

На современном уровне знаний можно дать следующую оценку, разделив все элементы на пять групп по их массе, заключенной в растениях суши – первая группа включает марганец, ко второй группе относятся стронций, цинк, титан, бор, барий, медь; к третьей группе – цирконий, бром, фтор, рубидий, свинец, никель, хром, ванадий, литий; к четвертой – лантан, иттрий, кобальт, молибден, йод, олово, мышьяк, бериллий и, наконец, наименее распространены – селен, галлий, серебро, уран, ртуть, сурьма, кадмий.

В живом веществе Мировой суши, а значит и живом веществе всей планеты находятся практически все рассеянные элементы. Естественно, биологическая роль каждого из них неодинакова. Одни из них играют существенную, иногда даже жизненно важную роль в жизнедеятельности организмов, значение же других пока не выяснено. Это определяет такое понятие как *биофильность (или коэффициент биофильности)* химических элементов.

Биофильность элементов – определяется их *коэффициентом концентрации в живом веществе относительно литосферы*. Наиболее биофилен С (7800), далее идут N (160) и H (70). К биофильным относятся

также элементы, у которых кларк в живом веществе в целом близок к литосферному (немного выше или ниже): O, Cl, S, P, B, Br, J. Наименее биофильны – Al и Fe, чуть менее – Si и ещё ряд элементов.

Коэффициент биофильности нельзя путать с коэффициентом биологического поглощения (КБП), который представляет собой отношение концентрации элемента (но не в живом веществе, а в его в зольном остатке) к его кларку в земной коре.

В последнее время, в связи с процессом трансформации современной биосферы в ноосферу, в геохимии биосферы и экологии широко используется понятие о *технофильности* химических элементов. По аналогии с биофильностью *технофильность* элементов определяется их коэффициентом концентрации в результате техногенных процессов.

Особо необходимо остановиться на понятии о *биогеоценозе* – элементарной структурной ячейки биосферы.

Живые организмы не существуют сами по себе. Населяющие любую местность животные и растения объединены в устроенные различным образом сообщества, в которых все члены, так или иначе, зависят друг от друга. Никакая жизнь не существует вне связи с неживым веществом, причем связи взаимной: само существование живых организмов напрямую зависит от неживого вещества, необходимого им для питания и дыхания, а с другой стороны, деятельность живых организмов приводит к значительным изменениям в неживой природе.

В любом районе, в любой местности существуют свои природные комплексы, со своими особенностями связей между живыми организмами, между живым и неживым веществом.

*Биогеоценоз* – это взаимообусловленный комплекс живых и косных компонентов, связанных между собой обменом вещества и энергии.

В настоящее время термины «биогеоценоз» и «экосистема» иногда рассматриваются как синонимы. Но понятие биогеоценоз, предложенное В.Н. Сукачевым и относящееся к наземным живым системам, имеет

определенные территориальные границы. Понятие «экосистема» - безразмерное и может включать пространство любой протяженности – от капли воды, с живущими в ней микроорганизмами до биосферы в целом. Таким образом, понятие «биогеоценоз» по отношению к понятию «экосистема» - более частное.

С понятием «биогеоценоз» тесно связано понятие «ландшафты».

*Задание:*

**1. Приготовить доклад по геохимии одной из оболочек Земли (гидросфера, литосфера, атмосфера, биосфера).**

## **ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

*Миграция* - это процесс перемещения химических элементов в пространстве и во времени, приводящий к их концентрации или рассеянию.

### **Среда миграции**

*Среда миграции* может быть твёрдой (диффузия), жидкой (истинные и коллоидные растворы, расплавы, взвеси или суспензии) или газообразной (газовые смеси, взвеси, думы – смесь газа и твердых частиц, аэрозоли, туманы – смесь газа и частиц жидкости, флюидизаты). Это, прежде всего, реакции, происходящие в присутствии воды.

Очень многие химические соединения хорошо растворимы в воде и миграция входящих в их состав элементов происходит в ионной форме (К, Na, Cl и др.), поэтому здесь необходимо особо остановиться на необычных свойствах воды как растворителя.

Никакая другая жидкость не может сравниться с водой ни по числу веществ, которые могут в ней растворяться, ни по количеству вещества, которое она может удерживать в растворе. Объяснение этих замечательных свойств следует искать в структуре воды. Каждая молекула воды является миниатюрным диполем. Важным следствием дипольной природы молекул воды является ее очень высокая диэлектрическая постоянная – 80. Высокая диэлектрическая проницаемость как раз и объясняет активность воды как

растворителя ионных соединений. Это связано с тем, что силы притяжения ионов друг к другу уменьшаются пропорционально диэлектрической проницаемости среды, а растворение ионных соединений не что иное, как разрыв ионов, составляющих молекулу растворяемого вещества молекулами растворителя. В растворе катионы притягивают отрицательные полюсы ближайших диполей молекул воды, а анионы – положительные полюсы диполей. Этот процесс называется гидратацией. Число молекул воды, окружающих каждый ион, напрямую зависит не только от размеров этого иона, но и от плотности заряда на его поверхности. То есть гидратация иона возрастает с увеличением его заряда ( $Z$ ) и убывает с увеличением его радиуса ( $r$ ). Величина  $Z/r$ , называемая *ионным потенциалом*, определяет не только гидратацию данного иона, но и многие другие его свойства в водных растворах.

По существу, ионные потенциалы являются мерой *электроотрицательности*, т.к. - чем меньше радиус положительного иона и чем больше его заряд, тем более ярко выражены кислотные свойства соответствующего окисла. И, наоборот, чем больше радиус и чем меньше заряд, тем сильнее соответствующее основание. Положительный заряд поверхности иона отталкивает протоны, входящие в состав молекул воды, координированных вокруг него. Если это отталкивание достаточно сильно, некоторые из протонов могут отрываться от молекул воды, в результате чего заряд центрального иона нейтрализуется образовавшимися гидроксильными группами. В результате – может выпасть в осадок нерастворимая гидроокись.

В истинных растворах элементы присутствуют либо в виде отдельных ионов, либо входят в состав растворимых комплексных ионов.

Все эти рассмотренные геохимические параметры вод в первую очередь определяют миграцию химических элементов в ионной форме. Но в водной среде возможны и иные формы физико-химической миграции элементов. Одна из таких форм – *миграция в коллоидных растворах*.

*Коллоидным* является такое состояние дисперсной системы, в которой размер диспергированных частиц колеблется приблизительно от  $10^{-3}$  до  $10^{-6}$  мм. Нельзя провести четкой границы между истинными и коллоидными растворами: коллоидные растворы, с одной стороны, переходят в истинные, а с другой – в суспензии. Частицы нельзя различить в световом микроскопе, но они крупнее молекул, т.е. коллоидные частицы обычно мультимолекулярны (состоят из многих молекул). Коллоидные частицы (*дисперсная фаза*) разделены *дисперсионной средой* и в целом составляют коллоидную систему. Существует большое количество разнообразных типов коллоидных систем: твердое – газ (дымы), жидкость-газ (туманы), жидкость-жидкость (эмульсии), твердое-жидкость, т.е. *коллоидные растворы* (золи, гели и пасты). Жидкость в природных коллоидных системах обычно представлена водой.

*Коллоидные растворы* представляют собой жидкие системы, состоящие из жидкости и свободно (в процессе броуновского движения) передвигающихся в ней частичек *дисперсной фазы* – *мицелл*. Мицеллы – это агрегаты из большого числа молекул. С окружающей их жидкостью (*дисперсионной средой*) они имеют физические поверхности раздела.

В зависимости от соотношения твердой и жидкой фаз коллоидные растворы подразделяются на *золи, гели и пасты*. *Золи* представляют собой системы, похожие по своим физическим свойствам на жидкости: они обладают большой текучестью и сравнительно небольшой вязкостью. Для *гелей* характерна повышенная вязкость. *Пасты* представляют собой системы, в которых концентрация твердых частиц столь высока, что они заполняют собой почти весь объем системы.

Коллоидные растворы могут быть получены двумя способами: при дроблении более грубых частиц до коллоидных размеров или, напротив, путем объединения более мелких частиц (атомов, молекул или ионов). Большинство природных коллоидов, по-видимому, образуется вторым способом.

Есть обширная группа химических элементов, способность которых к миграции в ионной форме ограничена. Это так называемые элементы-гидролизанты – они в растворах легко вступают в реакции гидролиза и выпадают в осадок. Это Fe, Mn, Al, Ti, Sn, Zr, Cr, W, Mo и др. Большой частью они мигрируют в зоне гипергенеза в форме коллоидных растворов. Их растворимость в коллоидной форме в десятки, сотни, иногда и в тысячи раз превышает растворимость в форме истинных (ионных) растворов.

Коллоидные частицы электрически заряжены. Происхождение заряда двояко: либо адсорбция ионов из раствора, либо прямая ионизация вещества частицы. Некоторые коллоиды, например, гидроокись железа, заряжаются положительно или отрицательно в зависимости от среды, в которой они образуются. Для наиболее важных коллоидов характерен заряд:

- *Положительные коллоиды* – гидроокись алюминия, гидроокись трехвалентного железа, гидроокись хрома. Гидрат двуокиси тория, гидрат двуокиси титана, гидрат двуокиси циркония;
- *Отрицательные коллоиды* – кремнезем, гидроокись двухвалентного железа, гидрат пятиокиси ванадия, гидрат двуокиси марганца, гуминовые коллоиды, сульфидные золи.

Являясь гетерогенной системой, коллоидный раствор характеризуется агрегатной неустойчивостью. Им присуща тенденция к уменьшению свободной энергии мицелл, которая реализуется путём их слипания и укрупнения. Такой процесс называется коагуляцией коллоидного раствора. Результат коагуляции – выделение из коллоидного раствора в качестве самостоятельных фаз гелей (студенистых масс, в которых слипшиеся мицеллы образуют пространственную «сетку»). Далее может следовать постепенная потеря этими студенистыми массами содержащейся в них воды, «высыхание».

Причины, вызывающие ускорение процесса коагуляции, сложны и многообразны и могут быть связаны с любыми изменениями физико-химических параметров среды. Одной из наиболее распространённых причин

коагуляции коллоидов в зоне гипергенеза является смешение коллоидных растворов с истинными, которые действуют на них как электролиты. Поэтому средой активной миграции коллоидов обычно являются слабо минерализованные поверхностные и грунтовые воды (пресные и ультрапресные), а зоной массового осаждения коллоидных частиц – устья рек, т.к. значительная часть коллоидов быстро коагулирует в морской воде. Область широчайшего распространения коллоидов – это почвы, где значительная часть минеральных веществ содержится именно в этой форме.

### ***Факторы миграции***

***Факторы*** миграции подразделяются на внутренние и внешние.

*Внутренние* факторы миграции определяются строением атомов. От них зависит способность элементов давать летучие, растворимые или инертные формы. К ним относятся:

- электростатические свойства ионов: ионный потенциал – отношение заряда иона к его радиусу, энергетический коэффициент ионов);
- свойства связи соединений, включая строение кристаллической решетки (определяют способность соединения противостоять разрушению);
- химические свойства соединений (это уже с учётом условий среды – например, более высокой устойчивости кислородных соединений в большинстве гипергенных обстановок);
- гравитационные свойства атомов (проявляются при кристаллизации, седиментации, выветривании);
- радиоактивные свойства.

*Внешние* факторы миграции - ландшафтно-геохимические условия, определяющие поведение элементов в различных химических (окислительно-восстановительных, щёлочно-кислотных) обстановках:

- температура (в целом повышение ускоряет физико-химическую миграцию, а для некоторых видов миграции, например, биогенной, нужны определённые диапазоны температур);

- давление (повышение давления в равновесной системе приводит к изменению системы в сторону уменьшения объёма);
- степень электролитической диссоциации (зависит от соотношения свойств растворителя и растворяемого вещества, температуры раствора и его концентрации);
- концентрация водородных ионов, определяющая кислотность-щёлочность среды (рН);
- окислительно-восстановительный потенциал;
- поверхностные силы коллоидных систем (определяют масштабы селективной сорбционности);
- комплексы типоморфных ионов в почвах и водах (что такое типоморфные ионы – будет рассмотрено далее);
- геоморфологические факторы (рельеф);
- радиационные характеристики среды;
- жизнедеятельность организмов и техногенез – наиболее сложные по механизму влияния.

*Результат миграции* – это рассеяние и концентрация химических элементов.

### ***Миграция элементов в зоне гипергенеза***

В гипергенных условиях ведущая роль принадлежит миграции в газовой и водной средах.

С учётом этого А.И. Перельманом составлена ещё одна геохимическая классификация элементов, в которой элементы классифицируются по особенностям их миграции в гипергенных условиях. (рис. 2.1.1).

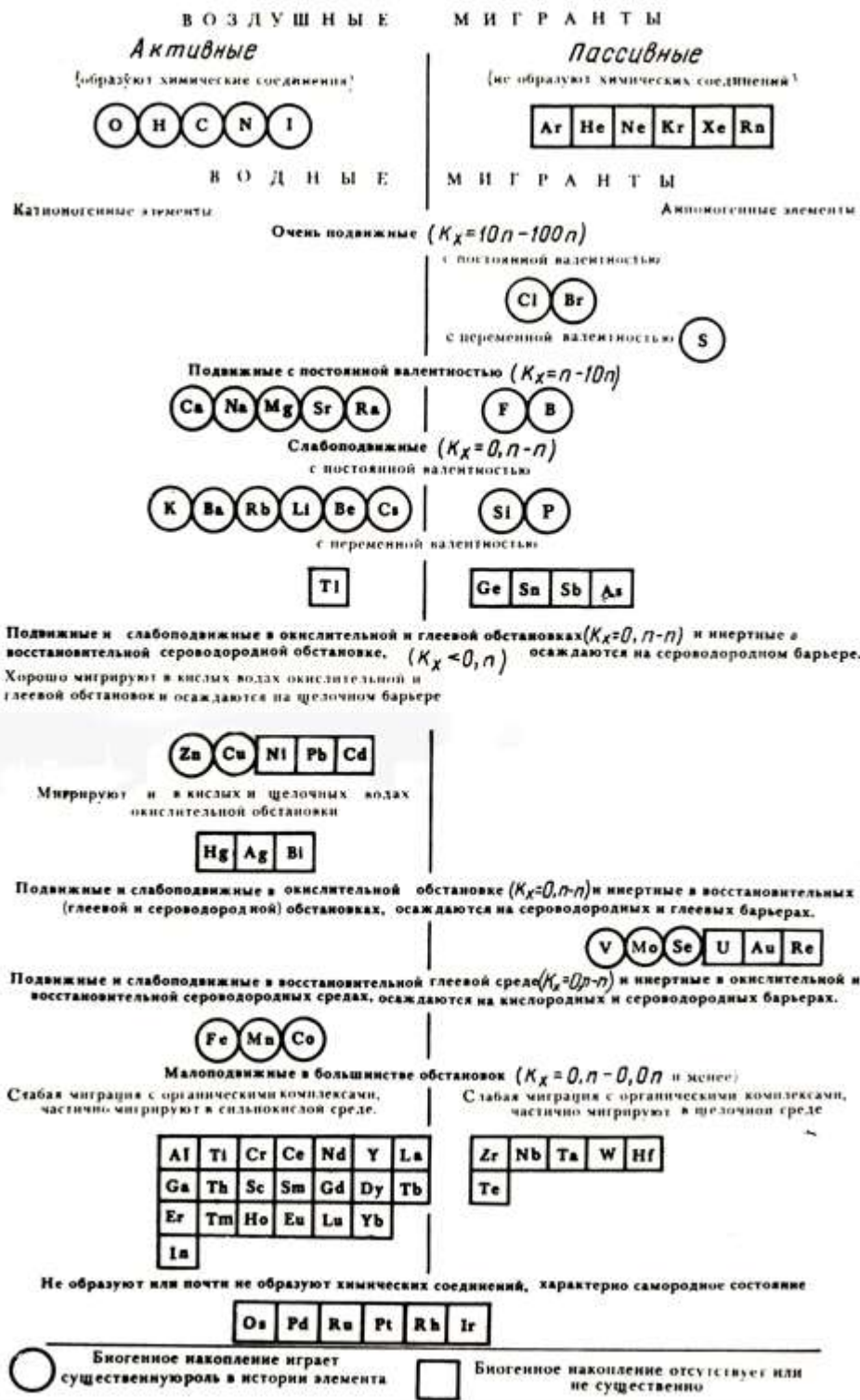


Рис. 2.1.1. Геохимическая классификация А.И. Перельмана по особенностям миграции химических элементов в зоне гипергенеза.

В соответствии с этой классификацией, химические элементы подразделяются на воздушные и водные мигранты.

Среди воздушных мигрантов, в свою очередь, выделяются:

- активные, образующие соединения (O, H, C, N, I);

- пассивные (все инертные газы).

Водные мигранты – подразделяются, с одной стороны - по степени подвижности и, кроме того, на катионогенные и анионогенные элементы, т.е. их классификация имеет табличную (матричную) форму. Подвижность элементов определяется *коэффициентом водной миграции (отношение содержания химического элемента в минеральном остатке воды к его содержанию во вмещающих породах)*.

$$K_X = (M_X/a n_x)100,$$

где  $M_X$  – содержание элемента в воде,  $a$  – минерализация воды,  $n_x$ - содержание элемента во вмещающей породе.

Дополнительные характеристики – постоянная или переменная валентность, подвижность или же способность осаждаться при различном типе химизма среды, интенсивность миграции в растворах с различными щелочно-кислотными условиями, интенсивность миграции с органическими комплексами. В дополнение ко всему элементы независимо от других признаков подразделяются по роли биогенного накопления в их миграции (существенная или несущественная). Так что в целом классификация стройная, но достаточно сложная.

### ***Виды миграции***

*Разнообразие миграции* – определяется числом форм, в которых переносится элемент. Для химически сходных элементов разнообразнее миграция того из них, у которого кларк выше.

Примеры для минералов с кларками одного порядка: S – многовалентная(0, -2, +4, +6), может входить в состав разнообразных соединений (сульфиды, сульфаты, органические соединения), образует 369 минеральных видов. Cl – одновалентен, образует 96 минералов. У Mo – 15 минеральных видов, Hf – 0. Последний пример еще раз отражает различие между редкими и рассеянными элементами.

*Виды миграции* (или формы движения материи) – выделяются в соответствии с различными уровнями организации вещества. Выделяются механическая, физико-химическая, биогенная и техногенная миграция.

1. *Механическая*: перенос без преобразования вещественного состава. Определяется размерами минеральных частиц, их плотностью, скоростью движения среды, являющейся агентом переноса (водного потока, ветра и т.д.).

2. *Физико-химическая*: подчиняется физическим и химическим законам. Процессы диффузии, растворения, осаждения, плавления, кристаллизации, сорбции, десорбции и т.д. Подвиды – ионная миграция (в растворах), коллоидная, газовая и др.

3. *Биогенная*: определяется деятельностью организмов. Взаимодействие между живым веществом и инертной материей Земли происходит в форме массообмена химических элементов между живыми организмами и окружающей средой. Именно процессы массообмена элементов объективно характеризуют геохимическую деятельность организмов. Подобные закономерные процессы миграции химических элементов, осуществляемые не под воздействием геологических факторов, а в результате жизнедеятельности организмов были названы В.И. Вернадским биогеохимическими.

4. *Техногенная*: связана с деятельностью человека. Освоение сырьевых ресурсов, хозяйственное использование сырья, значительные по масштабам перемещения вещества, создание веществ, не существующих в природе.

## **ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ**

*Геохимические барьеры* – участки, где на коротком расстоянии происходит резкое снижение миграционной способности химических элементов, ведущее к их накоплению.

Наиболее важные типы механических геохимических барьеров:

- аэродинамический;

- гидродинамический;
- фильтрационный.
- Все эти виды барьеров Вы хорошо представляете и сами легко можете привести примеры таких барьеров (оконное стекло, полоса лесонасаждений, запруда и т.д.)

Физико-химические барьеры значительно более многообразны и в целом оказывают значительно большее влияние на природные процессы концентрации химических элементов.

В общем случае физико-химические барьеры приурочены к узким пограничным зонам, где контактируют (соприкасаются) две обстановки, существенно различающиеся какими-либо химическими или физическими параметрами среды и, как следствие, разными условиями миграции химических элементов. При этом обязательным условием, чтобы барьер реально функционировал, является осуществление миграции через них химических элементов, переносимых тем или иным способом (обычно с потоками поверхностных и подземных вод). Если же существует контакт двух контрастных обстановок, через который перенос вещества не осуществляется, такой контакт называют *потенциальным геохимическим барьером* (то есть таким, который может возникнуть при появлении этого дополнительного условия).

Самой по себе смене обстановки для возникновения отчётливо выраженного геохимического барьера тоже недостаточно. Надо, чтобы эта смена была резкой, осуществляющейся на небольшом промежутке. Если же смена условий происходит постепенно, на значительном расстоянии, барьер оказывается как бы «размазан» в пространстве, и повышение концентраций осаждающихся на нём химических элементов будет незначительным. Но для изучения общей картины миграции химических элементов и такие неявные, «размытые» барьеры тоже нужно учитывать.

По масштабам проявления среди геохимических барьеров существуют *макро-, мезо- и микробарьеры*. Некоторые типичные примеры таких барьеров рассматривает в своих работах А.И. Перельман.

Примером *макробарьеров* могут служить зоны смешения речной и морской воды в устьях рек, иногда имеющие ширину до первых километров. Эти барьеры являются зонами массовой коагуляции и осаждения коллоидных частиц. Другой случай макробарьера – зоны *апвеллинга* (подъёма глубинных холодных вод в океане, обогащённых  $\text{CO}_2$ , и их смешения с тёплыми прибрежными водами).

Пример *мезобарьера* – краевые части болот, где в болото (восстановительная среда) поступают с окружающих возвышенностей богатые кислородом поверхностные и грунтовые воды.

Пример *микробарьера* – место выхода на поверхность источника с восстановительными водами.

Эффективность геохимического барьера определяется его градиентом и контрастностью.

*Градиент барьера* – это скорость нарастания изменения параметров среды по направлению миграционного потока:

$$G = \frac{m_1 - m_2}{l},$$

где  $l$  – протяжённость барьера;  $m_1$  и  $m_2$  – геохимические параметры среды до и после барьера (параметры любые – кислотность, окислительно-восстановительный потенциал, давление и т.д.).

*Контрастность барьера* – отношение величин геохимических параметров в направлении потока до барьера и после него:  $S = \frac{m_1}{m_2}$ .

Интенсивность накопления химических элементов на барьере увеличивается с ростом контрастности и градиента (случай постепенного изменения параметров среды можно рассматривать как барьер с очень малым градиентом – и отсюда понятно, почему повышение содержания химических элементов будет незначительным).

По стабильности своего положения геохимические барьеры подразделяются на *подвижные и неподвижные*..

*Неподвижные барьеры* занимают фиксированное положение в пространстве. Они распространены более широко, так как обычно смена параметров среды связана с изменением каких-то характеристик ландшафта, занимающих фиксированное положение.

*Подвижные барьеры* могут возникнуть в тех случаях, когда сам миграционный поток является причиной изменения химизма среды. Например, поток грунтовых вод, богатых свободным кислородом, проникает вглубь зоны, характеризующейся восстановительной обстановкой. Зона раздела этих сред является геохимическим барьером, и с течением времени барьер будет всё более смещаться в направлении движения водного потока.

Специфическим типом геохимических барьеров являются *двусторонние барьеры*. Они возникают в тех случаях, когда через границу раздела обстановок с разными параметрами среды миграция осуществляется попеременно то в одну, то в другую сторону. Тогда барьер будет действовать в обоих направлениях.

В зависимости от направленности движения миграционного потока можно выделить барьеры *латеральные и радиальные*. На латеральном барьере миграция происходит по горизонтали, из одного элементарного ландшафта в другой. В этом случае барьеры приурочены к границам ландшафтов, резко различающихся по условиям миграции. Радиальные барьеры связаны с вертикальной миграцией вод, они локализованы внутри соответствующих ландшафтов, на границах раздела сред по вертикали.

Основной средой миграции на Земле является водная среда. Химизм поверхностных и грунтовых вод определяется условиями их формирования. В зависимости от них формируются воды с конкретными параметрами по кислотности и окислительно-восстановительным условиям.

Мигрируя в ландшафте, эти воды могут попадать в обстановки, характеризующиеся разными параметрами.

А.И. Перельманом разработана классификация геохимических барьеров.

### *Окислительные (кислородные) барьеры (А).*

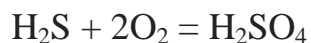
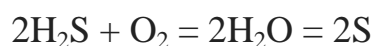
Такие барьеры возникают на участках резкого повышения  $E_h$  среды – окислительно-восстановительного потенциала. Поскольку в условиях земных ландшафтов увеличение  $E_h$  обычно связано с увеличением концентрации свободного кислорода (основного окислителя), то можно называть окислительный барьер кислородным, считая эти термины в данном случае практически синонимами. На этих барьерах идут процессы окисления мигрирующих химических элементов. И, если окисленные формы того или иного элемента будут обладать меньшей подвижностью, они будут выпадать из раствора в осадок и концентрироваться на данном барьере. В наиболее типичном варианте окислительный барьер возникает в зоне поступления глеевых или сероводородных вод в кислородную среду. Но иногда такие барьеры могут возникать и в пределах собственно кислородных обстановок, когда на границе раздела слабо окислительные условия сменяются резко окислительными.

Окислительные барьеры очень широко распространены в равнинных ландшафтах, характеризующихся обилием органического вещества. Здесь для грунтовых вод характерна глеевая обстановка, а в местах их выхода на поверхность или на дно водоёма с кислородным режимом (реки, озера) она сменяется кислородной. В местах разгрузки таких вод происходит активное накопление гидрооксидов железа и марганца в виде обохривания грунтов и горных пород (приобретающих характерную ржаво-бурую окраску) или даже формирования железистых и марганцовистых конкреций и стяжений.

Нередко такие барьеры возникают в местах выхода глубинных подземных вод по зонам разломов, где в этих случаях наблюдается интенсивное обохривание пород.

Своеобразные барьеры возникают в местах выхода на поверхность сероводородных источников или при смешении сероводородных вод с

богатыми кислородом грунтовыми водами. При этом сульфидная сера ( $2^-$ ) окисляется или до элементарной, нейтральной серы (0), или, что бывает чаще, до сульфатной (с валентностью  $6^+$ ).



В первом случае, если такие условия сохраняются в течение длительного времени, могут формироваться крупные скопления самородной серы (это бывает в зонах окисления на нефтяных месторождениях). Второй случай интересен и важен тем, что он ведёт к резкому увеличению кислотности среды (за счёт образования серной кислоты).

В истории развития биосферы роль окислительных барьеров и их положение заметно изменялись. Первоначально атмосфера Земли была восстановительной и не содержала свободного кислорода. Не содержали его и природные воды. Начало накопления свободного кислорода связано с появлением фотосинтезирующих организмов, вначале морских. Но в течение очень долгого периода времени, на протяжении архея и раннего протерозоя, продуцируемый в океане кислород, видимо, практически не поступал в атмосферу. Дело в том, что первично-восстановительная морская водная среда содержала большое количество растворённого железа. И поначалу почти весь синтезируемый кислород расходовался на окисление железа и связывался с ним в нерастворимых оксидных соединениях. Весь ранний протерозой – это гигантская по продолжительности эпоха массового накопления на дне древних океанов железистых осадков (так называемых железистых кварцитов). Это было время функционирования первого и притом гигантского по своим размерам кислородного барьера. И лишь после того, как в результате его работы воды океана были очищены от растворённого в них железа, началось массовое поступление кислорода в атмосферу. Здесь тоже кислород первоначально расходовался на окисление серы – до всё той же серной кислоты -  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Окисление атмосферной серы неизбежно должно было

сопровождаться кислотными дождями, что в конечном счёте привело к очищению атмосферы от сернистых соединений и вытеснению их свободным кислородом. И уже как следствие формирования кислородной атмосферы стало возможным появление окислительных барьеров в наземных ландшафтах.

### ***Сероводородные (сульфидные) барьеры (В).***

Эти барьеры возникают там, где кислородные или глеевые воды встречаются на своём пути сероводородную обстановку. Естественно, если в сероводородную среду проникают сероводородные воды, никакого барьера не возникает. Сероводородные обстановки в зоне гипергенеза встречаются редко, так что и сероводородные барьеры тоже распространены мало. На сероводородных барьерах наиболее эффективно накапливаются халькофильные элементы (так как они непосредственно связываются с серой, образуя сульфидные соединения), отчасти – сидерофильные, и в наименьшей мере литофильные.

Самый обычный случай возникновения природного сероводородного барьера при латеральной миграции – это контакт кислородных вод с сероводородными илами. Например, при впадении реки в озеро, на дне которого развиты сероводородные илы. Такой барьер может возникать в приустьевых частях рек. На контакте илов с кислородными водами возникает сероводородный барьер, где накапливаются сульфидные соединения различных металлов.

Известны случаи возникновения локальных очагов сероводородного заражения (и, следовательно, возможности появления сероводородных барьеров) в гумидном климате при смешении грунтовых кислородных и глеевых вод. Необходимое условие для этого – сульфатный состав кислородных вод. Это может быть следствием миграции кислородных вод через зону окисления горных пород, содержащих сульфиды. При окислении сульфидов образуется сульфат-ион  $\text{SO}_4^{2-}$ . При просачивании таких насыщенных сульфат-ионами кислородных вод в основание низинного

торфяника, они попадают в среду с восстановительными условиями. Здесь сульфат-ион, действуя как окислитель, окисляет, при участии деятельности серобактерий, присутствующие в торфе органические углеводородные соединения. А сам при этом восстанавливается с образованием сероводорода. В результате в узкой полосе вдоль границы между кислородными водами и глеевой средой возникает сероводородная обстановка.

### ***Глеевые барьеры (С).***

Эти барьеры в наиболее типичных случаях возникают на участках резкой смены кислородной обстановки глеевой. Глеевые барьеры очень широко распространены в гумидных и аридных ландшафтах, особенно в супераквальных (с неглубоким залеганием грунтовых вод), где развиваются процессы заболачивания. При заболачивании формируется глеевая среда. В результате нисходящего движения почвенных вод или латерального стока грунтовых вод из сопряжённых возвышенных ландшафтов по периферии зоны заболачивания формируются глеевые барьеры.

Возможно также возникновение глеевых барьеров в краевых частях артезианских бассейнов. Воды внутренних частей этих бассейнов залегают между водоупорными горизонтами, которые также изолируют водоносный горизонт от проникновения атмосферного кислорода. Те же воды, которые поступают в артезианский бассейн из области питания, по мере своего продвижения могут терять кислород, расходуя его на окисление содержащегося в водоносном горизонте органического вещества. В результате во внутренних частях артезианского бассейна формируется бескислородная среда. Если при этом в водах содержится мало сульфат-иона, они будут глеевыми. На границе кислородных вод, поступающих из области питания, и глеевых вод внутренней части артезианского бассейна, будет формироваться подвижный глеевый барьер.

### ***Щелочные барьеры (D).***

Возникают на участках резкого повышения рН среды в нейтральной, кислой и щелочной обстановках. В соответствии с общими законами

миграции на них происходит накопление преимущественно катионогенных химических элементов, лучше мигрирующих в кислой среде: Fe, Mn, Ni, Co, Cu, в том числе такие высоко токсичные загрязнители природной среды, как Pb, Cd, Hg, As, U и др.

Характерный пример: почвенный профиль элювиального ландшафта влажных тропиков на карбонатных породах. Сверху формируются кислые почвы, повышенная кислотность которых обеспечивается разложением больших объёмов органических остатков. Растворы, фильтрующиеся через эти почвы, попадают в карбонатные горные породы, трещинные воды которых имеют щелочную реакцию.

Способность многих токсичных элементов осаждаться на щелочных барьерах используют для локализации загрязнения, создавая такие барьеры искусственно.

### ***Кислые барьеры (E).***

Возникают на путях миграции химических элементов при резком снижении pH среды. В противоположность щелочным барьерам, на них накапливаются не катионогенные, а анионогенные элементы, более активно мигрирующие в условиях щелочной среды. К ним принадлежат Si, Al, Mo, Be, Ga, Sc, Y, Zr, TR и др. Как правило, эти элементы мигрируют в форме растворимых солей щелочных металлов, подвижных в щелочной среде –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{AlO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и др.

Яркий пример действия кислого барьера – замещение древесных остатков опалом и халцедоном (оксидными соединениями кремния). Щелочные растворы, содержащие подвижные соединения кремния, проникают в разлагающуюся древесину – и здесь, на локальном кислотном барьере, осаждаются слабо подвижные соединения кремнезёма. В более широком плане этот процесс назван М.А. Глазовским *хемогенным опалогенезом*. Он протекает в различных ландшафтных обстановках именно на кислых барьерах.

Специфический случай возникновения кислого барьера – водонефтяной контакт. Уходящий из нефтяной залежи метан окисляется, и подкисляет поровые воды выше контакта нефтяной залежи. Этого оказывается достаточно для выпадения из раствора кремнезёма и закупоривания им пор в рыхлых грунтах.

### ***Испарительные барьеры (F).***

Это участки зоны гипергенеза, где накопление химических элементов обусловлено процессами испарения. Первая существенная особенность этих барьеров – действие в условиях самых разнообразных по химизму обстановок. То есть действие испарительного барьера лишь в незначительной степени зависит от параметров кислотности-щёлочности среды или окислительно-восстановительного потенциала. *Главным фактором является климат.* Вторая важная особенность – то, что именно на этих барьерах концентрируются наиболее растворимые химические элементы. Те, которые подвижны в водах любого химического состава (Na, K, Rb, Cl и др.). Понятно, что самый простой способ осадить такие элементы – это просто выпарить раствор, в котором они переносятся.

Условия возникновения испарительного барьера – сухой климат и неглубокое залегание грунтовых вод. В такой ситуации водные растворы поднимаются с водоносного горизонта к поверхности. Поднимает их сила поверхностного натяжения в капиллярах. Так как в условиях сухости климата вытянутая по капиллярам вода сразу же испаряется, ей на смену с водоносного горизонта поступают всё новые и новые порции. И этот «вытягивающий» воду механизм действует непрерывно. Постоянно всё новые и новые порции  $H_2O$  испаряются, а содержащиеся в них растворённые соли концентрируются в грунтах и почвах.

Глубина, с которой возможен капиллярный подъём грунтовых вод к поверхности, зависит от температуры (чем выше  $T$ , тем с больших глубин возможен такой подъём). Другие факторы – размеры пор, минеральный состав грунтов, минерализация растворов. Обычно испарительная

концентрация солей в условиях аридного климата начинает проявляться начиная с глубин 3,5-4 м, и особенно усиливается с глубин 2,5-3 м. Нередко полное испарение воды происходит раньше, чем она достигает поверхности, то есть внутри почвенного профиля. Для испарительных барьеров характерна вертикальная зональность, связанная с тем, что разные соли имеют разную растворимость и, при повышении минерализации раствора, выпадают в осадок поочередно. Вначале идёт осаждение и накопление карбонатов Ca и Mg, затем – гипса (сульфат Ca), и наконец – наиболее растворимых соединений (хлоридов Na и K, некоторых сульфатных соединений, реже – нитратов Na и Mg).

Аналогичная зональность нередко бывает развёрнута и по латерали, так как минерализация грунтовых вод обычно увеличивается в процессе их стока от области питания (если процессы испарения действуют на значительных интервалах по пути движения грунтовых вод).

Так как в типичном случае испарительный барьер возникает при вертикальном движении вод в сторону земной поверхности, он может в природе совмещаться с кислородным и термодинамическим барьерами. С кислородным – так как одновременно может резко увеличиваться окислительно-восстановительный потенциал среды. С термодинамическим – так как выход грунтовых вод на поверхность означает резкое изменение термодинамических параметров, в особенности давления.

Испарительные барьеры могут также формироваться по периферии водоёмов (рек, озёр, водохранилищ). Дело в том, что капиллярно-плёночное перемещение может иметь не только вертикальную, но и латеральную (горизонтальную) направленность. Если грунты постоянно «подпитываются» водами поверхностного водоёма, то в условиях засушливого климата тот же механизм капиллярного «вытягивания» может действовать и в латеральном направлении. Это явление нередко приобретает опасный характер в условиях техногенного загрязнения водоёмов в аридных ландшафтах. В.А. Алексеенко описан случай, когда в окрестностях отстойника, куда сбрасывались

загрязнённые воды, содержание свинца в почвах окружающих территорий выросло до 1%, а цинка - даже до 10%! На рудных месторождениях такие содержания уже считались бы промышленными, а здесь они сформировались в почве!

Но такие случаи являются относительно редкими. А вот типичный негативный результат действия испарительного барьера заключается в том, что с ним связано развитие процессов засоления почв и, как результат – ухудшение плодородия почв, вплоть до полной непригодности для земледелия. Ежегодно из-за процессов засоления огромные площади земель выходят из сельскохозяйственного оборота. Особенно вредными являются процессы содового засоления, так как кроме увеличения содержания солей в почвах одновременно резко увеличивается и щёлочность среды.

### ***Сорбционные барьеры (G).***

*Сорбцией* называется способность тел поглощать из окружающей среды растворённые вещества или газы. В том числе такой способностью обладают присутствующие в водной среде мелкие взвешенные частицы, в том числе и мицеллы коллоидов. Сорбированные ионы могут либо выводиться из водной среды в результате выпадения частиц в осадок (в частности, при коагуляции коллоидов), либо мигрировать дальше, пассивно переносясь сорбирующими их частицами.

*Сорбционные барьеры* возникают в результате резкого снижения миграционной способности химических элементов при фильтрации ионных водных растворов или газовых смесей через среды, обладающие повышенной сорбционной способностью. Эти барьеры особенно важны для элементов с низкими кларками, так как осаждение в процессе сорбции может происходить при очень низких концентрациях, намного меньших, чем концентрации насыщения.

Таким образом, роль сорбции в миграционных процессах может быть двоякой, в зависимости от конкретных условий:

- сорбция может быть причиной осаждения вещества из раствора;

- сорбция может способствовать пассивной миграции вещества при механическом переносе частиц-сорбентов.

Различаются два вида процессов сорбирования: адсорбция и абсорбция. *Адсорбция* - сорбируемое вещество поглощается только поверхностью тела, *абсорбция* – всем его объёмом.

*Физическая адсорбция* является обратимой. В природе возможны процессы не только сорбции, но и десорбции, то есть перехода сорбированных частиц обратно в раствор. Поэтому при таком типе сорбции адсорбированное вещество находится в состоянии подвижного равновесия с неадсорбированной (остающейся в растворе) частью того же вещества. Интенсивность адсорбции возрастает с уменьшением размеров частиц адсорбента и, следовательно, с возрастанием общей поверхности. Величина адсорбции увеличивается при возрастании концентрации вещества и снижении температуры раствора. Снижение концентрации вещества в растворе и повышение его температуры, напротив, усиливают процессы десорбции. В целом, вещества адсорбируются тем лучше, чем ниже их растворимость (*правило П.А. Ребиндера*). Поэтому любой внешний фактор, снижающий растворимость, усиливает сорбцию, и напротив – любое изменение условий, приводящее к увеличению растворимости вещества, будет усиливать десорбцию.

Важный фактор, влияющий на активность сорбционных процессов – изменение валентности ионов, то есть процессы окисления и восстановления. Многозарядные ионы адсорбируются легче, чем ионы низкой валентности.

Особой разновидностью сорбционных процессов является процесс обменной сорбции – когда адсорбент, поглощая какие-либо ионы из окружающего раствора, отдаёт эквивалентное количество ранее сорбированных им ионов другого вещества. Процессы обменной сорбции широко развиты в почвах (при этом участие в них обычно принимают только катионы). Совокупность присутствующих в почве веществ, способных к обменной сорбции, называется почвенным поглощающим комплексом

(ППК). Он в основном состоит из гумусового вещества и глинистых минералов.

Наиболее распространённые сорбенты в зоне гипергенеза : глины и глинистые минералы; гумус; рассеянное органическое вещество; битумы; торф; бурые угли; гидроксиды Fe, Al, Mn; гели кремнезёма; мицеллы коллоидов; частицы аэрозолей.

Классическим примером сорбционного барьера являются краевые части болот (где этот барьер обычно совмещается с глеевым, иногда также с кислым). Торф и богатые гумусовым веществом болотные почвы активно сорбируют металлы – U, Be, Ge, Mo, Pb, Zn и др. Концентрации урана в торфяниках могут превосходить концентрацию в питающих водах в 10 000 раз. Таким путём могут формироваться промышленные месторождения урана.

В нефтегазоносных областях сорбционные барьеры возникают в результате процессов окисления нефтей и превращения их в полужидкие и твёрдые битумы. Здесь сорбционный барьер нередко совмещается с сероводородным, так как процесс окисления нефтей сопровождается восстановлением сульфатной серы в результате деятельности бактерий. Здесь концентрируются U, V, Ni, Co, Mo, Cu, Zn и другие металлы.

Очень высокой сорбционной способностью обладает гумусовое вещество почв, особенно чернозёмных и каштановых. Поэтому почвенный поглощающий комплекс тоже может выступать в роли важного геохимического барьера. На этом барьере идёт активное поглощение катионов металлов (Ca, K, Pb, Zn, Cd, Hg и др.), а также некоторых комплексных анионов (содержащих As, P, Se, Mo, V).

Если бы вся потенциальная ёмкость поглощения металлов ППК реализовалась только за счёт поглощения токсичных тяжёлых металлов, то ПДК по Pb, Hg, Cd могли бы быть превышены в почвах в сотни и тысячи раз. На деле этого обычно не происходит потому, что здесь столь же активно поглощаются и вполне «безобидные» Ca, K, Mg. А так как их кларки на

несколько порядков выше, то основной объём сорбированного вещества приходится именно на эти элементы. Но в условиях техногенного загрязнения формирование повышенных концентраций токсичных элементов на почвенном сорбционном барьере тоже возможно, хотя и не в столь гигантских масштабах.

Адсорбционные процессы могут приводить к удалению многих ионов из природных вод. Адсорбирующая способность глинистых минералов, особенно монтмориллонита, очень высока. Многие комплексные ионы, например, содержащие мышьяк и молибден, а также ионы тяжелых металлов, адсорбируются на коллоидных частицах и удаляются из раствора, впоследствии накапливаясь в осадочных железных и марганцевых рудах. Так происходит систематическое обезвреживание гидросферы. Если бы не было этого явления, целый ряд биологически вредных элементов накапливался бы в воде океанов, т.к. значительное количество таких элементов как медь, селен, мышьяк, свинец освобождаются в больших количествах и в процессах выветривания и эрозии и попадает в природные воды.

Таким образом, этот барьер выполняет важнейшую геохимическую функцию, способствуя естественному самоочищению водных систем Земли. К сожалению, масштабы техногенного загрязнения в наше время возрастают настолько, что даже ёмкость этого крупнейшего барьера нередко оказывается превышенной, и сама по себе природа с очисткой загрязнённого речного стока не справляется.

Подобный макробарьер возникает при воздушной миграции, благодаря концентрации сорбируемых компонентов аэрозольными частицами. К сожалению, такой механизм очищения атмосферы является лишь итоговым результатом достаточно продолжительного процесса. А в течение сравнительно небольших промежутков времени действие аэрозольного барьера, напротив, приводит к увеличению масштабов переноса загрязнителей и возникновению их повышенных концентраций в районах размещения промышленных предприятий.

Сорбционные барьеры играют важную роль в формировании геохимической специфики различных оболочек нашей планеты. Наиболее наглядно это видно из сравнения геохимии натрия и калия. Два элемента с очень похожими химическими свойствами, одинаковым кларком, одинаково ведущих себя в процессах ионной миграции. Но вот в водах мирового океана содержание натрия намного выше. Почему? Дело в том, что калий очень активно связывается в сорбционных процессах, и потому лишь незначительная его доля поступает с ионным стоком в мировой океан. А натрий, наоборот, в большей своей части выносится именно туда.

### ***Термодинамические барьеры (Н)***

*Термодинамические барьеры (Н)* возникают на участках резкого уменьшения миграционной способности химических элементов в результате изменения на путях движения миграционных потоков температуры или давления (или обоих этих факторов одновременно). В целом они весьма разнообразны по механизму и по направленности действия.

Кроме этого, выделяются сульфатный (I) и карбонатный (К) геохимические барьеры.

Наиболее типичный пример резкого изменения данных параметров - ситуация в местах выхода подземных вод на земную поверхность. Здесь мы всегда имеем дело с резким снижением давления, и нередко – с повышением температуры. В отношении некоторых веществ действие этих факторов суммируется. В первую очередь это касается веществ, на растворимость которых влияет содержание в водном растворе углекислоты (так называемое косвенное действие термодинамического барьера).

Растворимость  $\text{CO}_2$  резко снижается при увеличении температуры водного раствора, и в этом же направлении действует уменьшение давления. Но изменение содержания  $\text{CO}_2$  в растворе смещает карбонатное равновесие: растворимая форма  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  переходит в труднорастворимую  $\text{CaCO}_3$ . Таков механизм образования известковых отложений в местах выхода на поверхность углекислых источников. Кроме карбоната кальция таким же

путём могут выпадать в осадок карбонатные соединения свинца, цинка, стронция.

В местах выхода на поверхность глеевых вод идёт активное осаждение соединений железа и марганца. При этом термодинамический барьер совмещается с кислородным, а их действие суммируется.

Очень сложный по механизму термодинамический барьер действует в местах сезонного промерзания и оттаивания грунтовых вод. На начальных стадиях замерзания минерализованных вод, когда температура раствора опускаются чуть ниже нуля, многие минеральные вещества выпадают в осадок. В случае многократного промерзания и оттаивания минерализация грунтовых вод может уменьшиться на порядок. Это – одна из причин очень низкой минерализации вод в зоне тундры.

### **ОСОБЕННОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ МИГРАЦИИ**

*Механическая миграция* происходит без изменений химического состава и физического состояния вещества. Процессы механической миграции включают два аспекта: 1) Перемещение масс газообразных (атмосфера, вулканические газы), жидких (наземные и подземные воды, магматические расплавы) и твёрдых (движение ледников, горнопородных масс и грунтов на склонах, блоков литосферы в тектонических процессах). 2) Миграция взвесей в газовых, жидких и твёрдых (ледники) средах. Это процесс циклический; он включает: механическую дезинтеграцию горных пород и минералов; механический перенос дезинтегрированного минерального вещества; механическую дифференциацию в процессе переноса; накопление перемещённых частиц.

*Дезинтеграция* – результат физического (температурного) выветривания. Наиболее интенсивна при максимальном контрасте дневных и ночных температур (горные области, районы без растительности – т.к. наличие растительного покрова, особенно лесной растительности, сглаживает температурные контрасты). В холодном климате дополняется морозным выветриванием.

*Перенос* осуществляется различными агентами: ветром, текучими водами, ледниками, иногда непосредственно под действием гравитации (на склонах). В наибольших масштабах осуществляется текучими водами, в меньшей мере – ветром. В высокогорных и полярных районах в современную эпоху большую роль играет ледниковый перенос. Все реки мира ежегодно поставляют в океан 15-16 млрд. т наносов (оценка масштабов переноса). Это только итоговый результат, массы переносимого и переотлагаемого материала внутри континентов не менее значительны.

В конечном счёте все виды переноса, кроме эолового – это прямой результат действия гравитационных сил. Поэтому Ферсман назвал механогенез «областью геохимического влияния силы тяжести».

Механическая *дифференциация* осуществляется благодаря непостоянству скоростей движения водных и воздушных потоков, переносящих частицы твёрдого вещества. Способность потока переносить частицы определённой массы определяется энергией потока. Она прямо пропорциональна массе воды и *квадрату* скорости течения. Поэтому зависимость процесса от скорости потока очень велика, и даже небольшие горные реки могут переносить крупную гальку и валуны.

При снижении скорости происходит механическое разделение частиц - крупные обломки остаются на дне, более мелкие переносятся дальше. Сначала происходит в основном разделение по размеру, но когда дело доходит до разделения песчаной фракции достаточно существенную роль начинает играть удельный вес минеральных частиц. Частицы близкого размера, но с разным удельным весом выпадают в осадок неодновременно. Так как минералы имеют и различный химический состав, результатом механической дифференциации оказывается и определённое различие в химизме. Это ещё и механизм формирования россыпных месторождений.

Другие причины возникновения различий в химическом составе при механическом водном переносе:

- Дифференциация по механической устойчивости: прогрессирующее механическое разрушение (истирание) менее устойчивых минералов в процессе переноса, и как следствие – более дальний перенос их более мелких частиц;

- Отделение минерального вещества, прошедшего стадию химического выветривания (и, соответственно, химически изменённого) от продуктов чисто механического выветривания. Связано с тем, что частицы вещества, образующегося при процессах химического выветривания, относятся к наиболее мелкой фракции и накапливаются большей частью в глинистых осадках.

Коэффициенты концентрации элементов в глинах относительно песков очень различны. Co – 63, Ni – 34, As – 13, U – 8, Fe – 4,8, Al – 3,2, W – 1,1, Zr – 0,7, TR – 0,6, Si – 0,5.

При эоловом (ветровом) переносе дифференциация в большей мере механическая на песчаную и глинистую фракции.

В атмосфере обычными объектами механического переноса являются пыль, песок и соли. Песок переносится только на небольших высотах (первые метры). Пыль и микрочастицы соли – значительно выше, но основной объём тоже ограничен тропосферным переносом. Источники солей – как высохшие соляные озёра и солончаки, так и акватории соляных озёр и морей (испарение мелких брызг солёной воды, после чего частицы соли остаются в атмосфере). В условиях непромывного режима почв и грунтов соли, поступающие из атмосферы, могут в них накапливаться. Масштабы процесса могут быть очень значительны (пример – великая «соляная буря» на западе США в 1933 г.).

Другой пример – эоловый перенос вулканического пепла, представляющего собой глубинный материал, с иными концентрациями микроэлементов, чем в образованиях верхней части земной коры. Этот процесс оказывает прямое влияние на содержание этих микроэлементов в почвах и является природным механизмом повышения их плодородия.

Третий пример – разнос мелких частиц, образующихся в результате разрушения крупных метеоритов (иридиевые аномалии). Возможно влияние заражения атмосферы и почв космогенными токсикантами на вымирание некоторых видов живых организмов в геологическом прошлом.

Специфика переноса в твёрдых средах (ледникового) – это малые скорости процесса и полное отсутствие дифференциации вещества.

При механической миграции действуют геохимические барьеры:

- аэродинамический;
- гидродинамический;
- фильтрационный.

***Физико-химическая миграция.*** *Глубинные (эндогенные) процессы* Прямого влияния на миграцию элементов в биосфере глубинные процессы, как правило, не оказывают (исключение составляют лишь области современного вулканизма). Но все глубинные процессы вносят очень большой вклад в формирование геохимической неоднородности литосферы, которая является неотъемлемой составной частью биосферы. Поэтому, чтобы получить представление о механизме формирования таких неоднородностей, надо хотя бы вкратце рассмотреть наиболее важные из эндогенных процессов.

Самый значительный вклад в создание геохимических неоднородностей в литосфере вносят две группы эндогенных процессов: магматические и гидротермальные.

***Водная миграция.*** Водный перенос является ведущим для подавляющего большинства элементов в условиях биосферы. При этом именно вода, находясь в обратимых взаимоотношениях с горными породами, организмами, атмосферой обеспечивает интенсивное взаимодействие между всеми компонентами ландшафта (являясь «кровью ландшафта» по А.И. Перельману).

Масштабы водного переноса связаны с *растворимостью* химических соединений. Интенсивность процесса для каждого элемента определяется

коэффициентом его водной миграции. Вынос элементов при этом происходит в зонах активной циркуляции проточных вод, а накопление – в конечных бассейнах стока (озёрные котловины, мировой океан). Надо иметь в виду, что для разных элементов в составе одного и того же растворимого соединения значения коэффициента могут быть очень различны. Пример – NaCl. В растворённой форме всегда будут переноситься эквивалентные количества катионов и анионов. Но если для Cl<sup>-</sup> доля такой миграции будет весьма существенной по отношению к общему количеству его в ландшафте, то её удельный вес в миграции Na<sup>+</sup> может значимой величиной не выражаться, так как кларк Na на два порядка выше.

Миграция ряда элементов имеет в значительной мере циклический характер. Они не только поступают с речными водами в океан, но и частично возвращаются из океана в атмосферу, а затем с атмосферными осадками возвращаются на сушу. Это, помимо самих O и H – Cl, S, Na, Li, B, J и др.

Как Вы помните, в классификации А.Е. Перельмана (по особенностям миграции в гипергенных обстановках) водные мигранты подразделяются двояко: по степени подвижности и кроме того на катионогенные и анионогенные элементы. Подвижность определяется коэффициентом водной миграции (отношение содержания химического элемента в минеральном остатке воды к его содержанию во вмещающих породах).

$$K_X = (M_X/a_n)100,$$

где  $M_X$  – содержание элемента в воде,  $a$  – минерализация воды,  $p_x$  – содержание элемента во вмещающей породе.

Дополнительные характеристики – постоянная или переменная валентность, подвижность или же способность осаждаться при различном типе химизма среды, интенсивность миграции в растворах с различными щелочно-кислотными условиями, интенсивность миграции с органическими комплексами. В дополнение ко всему элементы независимо от других признаков подразделяются по роли биогенного накопления в их миграции (существенная или несущественная).

*Важнейшие геохимические барьеры* при физико-химической миграции:  
Окислительный барьер (резкое увеличение Eh) – накопление Fe, Mn, Co, S.

Восстановительные (сероводородный, глеевый – приток кислых вод в соответствующую среду) – накопление Cu, Au, Ag, S, Se, U, Mo.

Кислотные и щелочные – возникают на границах различных горизонтов.

Испарительный барьер.

Сорбционные барьеры.

Термодинамический барьер.

В условиях встречного движения вод возникают *двусторонние барьеры*.

Возникновение барьеров может быть связано также с резкими изменениями температур, давлений и др. параметров.

Взаимодействие водной среды с атмосферой:

- испарение воды, поступление в атмосферу солевых частиц, аэрозольных взвесей с поверхности водоёмов;
- растворение газов, осаждение в воду атмосферной пыли и аэрозолей.

Взаимодействие гидросферы и атмосферы с литосферой:

1. Химическое выветривание. Реакции гидратации, окисления, карбонатизации. Разложение алюмосиликатов и образование глинистых минералов. Разложение Fe-содержащих силикатов приводит к образованию гидрооксидных соединений железа – Fe(OH)<sub>3</sub>, FeOОН и др., присутствие которых придаёт выветрелому веществу бурую окраску, очень распространённую в условиях нашего умеренно влажного климата (пример столбовских сиенитов, которые буреют на выветрелой поверхности). В аридном климате существенную роль играет карбонатизация. Во влажном и жарком климате (экваториальном) химическое выветривание заходит

наиболее далеко, до полного разложения алюмосиликатов на простые гидроксиды (латеритные почвы).

2. Переход части минерального вещества в растворимые формы – и, соответственно, в водную среду.

3. Химическое осаждение растворённого минерального вещества, его возврат в литосферу.

4. Взаимодействие вещества, осаждаемого из грунтовых вод, с дезинтегрированным рыхлым материалом верхних уровней литосферы (почвы, кор выветривания, рыхлых осадков) → цементация. Образуются «уплотнённые» горизонты внутри почв и осадков (кремнистые, железистые, известковистые, огипсованные).

**Биогенная миграция.** Взаимодействие между живым веществом и инертной материей Земли происходит в форме массообмена химических элементов между живыми организмами и окружающей средой. Именно процессы массообмена элементов объективно характеризуют геохимическую деятельность организмов. Подобные закономерные процессы миграции химических элементов, осуществляемые не под воздействием геологических факторов, а в результате жизнедеятельности организмов были названы В.И. Вернадским биогеохимическими.

Изучение закономерностей биогенной миграции химических элементов понимание планетарной (геологической) роли жизнедеятельности живых организмов стало возможным благодаря введению понятия «живого вещества». Пока наука XIX в. концентрировала всё внимание на изучении жизнедеятельности отдельных организмов, всё живое представлялось ничтожным по сравнению с могучими силами неживой природы. Считалось, что удел жизни – только приспособляться к тем условиям, которые создаются в природе физическими и химическими процессами, которым безоговорочно приписывалось ведущее значение.

Подвижность химических элементов в процессах, где ведущая роль принадлежит биогенной миграции, зависит как от формы нахождения этих

элементов, так и от той роли, которую они выполняют в живых организмах. Растительные и животные организмы удерживают в своих тканях миллиарды тонн минеральных веществ. Чем больше биогенное значение химического элемента, тем в большей степени он захватывается живыми организмами и, следовательно, оказывается защищенным от выноса из почв грунтовыми и речными водами.

**Техногенная миграция.** С появлением человека и развитием человеческого общества появляется новый и самый сложный вид миграции химических элементов – техногенная миграция. Особенно быстро её роль возрастает последние два столетия (с начала промышленной революции). При этом многократно возрастает влияние техногенеза на природные процессы, техногенная нагрузка на природные системы, вплоть до биосферы в целом. Биосфера трансформируется и переходит в новое качество. В то же время люди до сих пор плохо знают законы, которым подчиняется техногенная миграция, механизмы влияния этих процессов на природные системы. Лишь в начале XX в. эти вопросы были поставлены В.И. Вернадским, и им же заложены концептуальные подходы к решению данного круга проблем. Но систематические исследования начались (и у нас, и за рубежом) только с 50-х годов XX в.

Концептуальная основа – идея перехода биосферы в качественно новое состояние: **ноосферу** (сферу разума).

Для характеристики техногенной миграции и связанного с нею распределения химических элементов на земной поверхности используются понятия:

1. Техногенные ореолы рассеяния.
2. Техногенные аномалии (выделяются в депонирующих, т.е. накапливающих средах и могут соответствовать ореолам рассеяния). Могут быть не только вредными, но и полезными. Например, те, которые являются результатом известкования кислых почв, что улучшает агрохимические свойства. Практикуется также непосредственное внесение дефицитных

минеральных компонентов не в среду, а непосредственно в пищу животных и человека (пищевые добавки).

3. Техногенные потоки рассеяния (выделяются в транзитных средах – водах, воздухе, донных осадках водотоков).

4. Техногенные зоны выщелачивания. В большинстве связаны с выщелачиванием элементов из отвалов горнодобывающих предприятий. В этих случаях с ними могут быть связаны техногенные потоки рассеяния и ореолы загрязнения в сопряжённых ландшафтах, где выщелоченные компоненты будут накапливаться. Нередко выщелачивание применяется искусственно как технология извлечения минерального компонента из руд.

5. Техногенные геохимические барьеры. С одной стороны – так называют природные барьеры, на которых концентрируются элементы, попавшие в ландшафт в результате техногенной миграции. С другой – искусственно создаваемые барьеры для локализации загрязнения. Например, известковые валы, служащие для осаждения элементов, переносимых кислыми водами. Или искусственные сорбционные барьеры.

**Выделяется два геохимических типа процессов техногенной миграции.**

1. Миграция, унаследованная от биосферы, но техногенно изменённая. Это процессы, связанные с биологическим круговоротом, водной и воздушной миграцией элементов. Для их характеристики можно использовать те же понятия, которые разработаны применительно к процессам биогенной и физико-химической миграции.

2. Собственно техногенная миграция в формах, чуждых биосфере. Производство веществ, не существующих в природе, использование атомной энергии, перемещения вещества, подчиняющиеся социальным законам. Здесь требуется новый понятийный аппарат, который сейчас находится в стадии разработки.

Один из важнейших геохимических показателей техногенеза – *технофильность* химических элементов. Это отношение ежегодной добычи

или производства элемента (в тоннах) к его кларку в литосфере. Таким образом, эта величина характеризует относительные масштабы извлечения элементов из природных сред в целях его промышленного использования человеком. При этом не учитываются параметры обратного выхода этих элементов из техногенного оборота, что делает показатель не вполне совершенным.

В отличие от *биофильности*, этот показатель не является точным отражением концентрации элемента в продуктах техногенеза. (Ещё Вернадский отмечал, что абсолютная тенденция к концентрации на современном этапе ноосферогенеза характерна только для золота, остальные элементы в конечном счёте попадают в отходы производственной и бытовой деятельности и рассеиваются).

Вторая особенность – динамичность показателя. В древности использовалось 18 элементов, в 18 веке – 28, к началу XX – около 70, а сейчас в техногенез вовлечены все известные элементы, плюс некоторые созданные искусственно элементы и изотопы.

Развитие экономики и технологий приводит к постоянному изменению соотношения технофильности различных элементов. Сейчас наибольшая величина технофильности свойственна углероду, что характеризует интенсивность использования горючих полезных ископаемых. Высокие показатели – для фосфора, золота, свинца, цинка, меди.

С другой стороны, низки величины технофильности для таких распространённых элементов, как магний, титан, и особенно – кремний. По существу это характеризует низкую степень использования этих элементов в техногенезе, что со временем, вероятно, изменится. Для кремния время этих изменений уже наступает в связи с началом внедрения керамики в качестве замены металлам и пластмассам (здесь лидирует Япония).

Установлено, что существуют циклы миграции: геохимические и биологические. Вопросы цикличности в техногенных процессах пока целенаправленно не изучались.

### Круговороты химических элементов:

- *геохимический круговорот* является составной частью геологического круговорота вещества – большой круговорот (рис. 2.3.1).

- *биологический круговорот* (БИК) связан с жизнедеятельностью организмов: питание и выделение, трофические цепочки, жизненный цикл) – малый круговорот (рис. 2.3.2). БИК относительно замкнут лишь в пределах конкретных ландшафтов и биосферы в целом, но он не является полностью замкнутым, т.к. происходит перемещение вещества между ландшафтами, полное выведение части вещества из малого оборота в пределах географической оболочки как результат процессов осадконакопления – но сохранение его в большом круговороте;

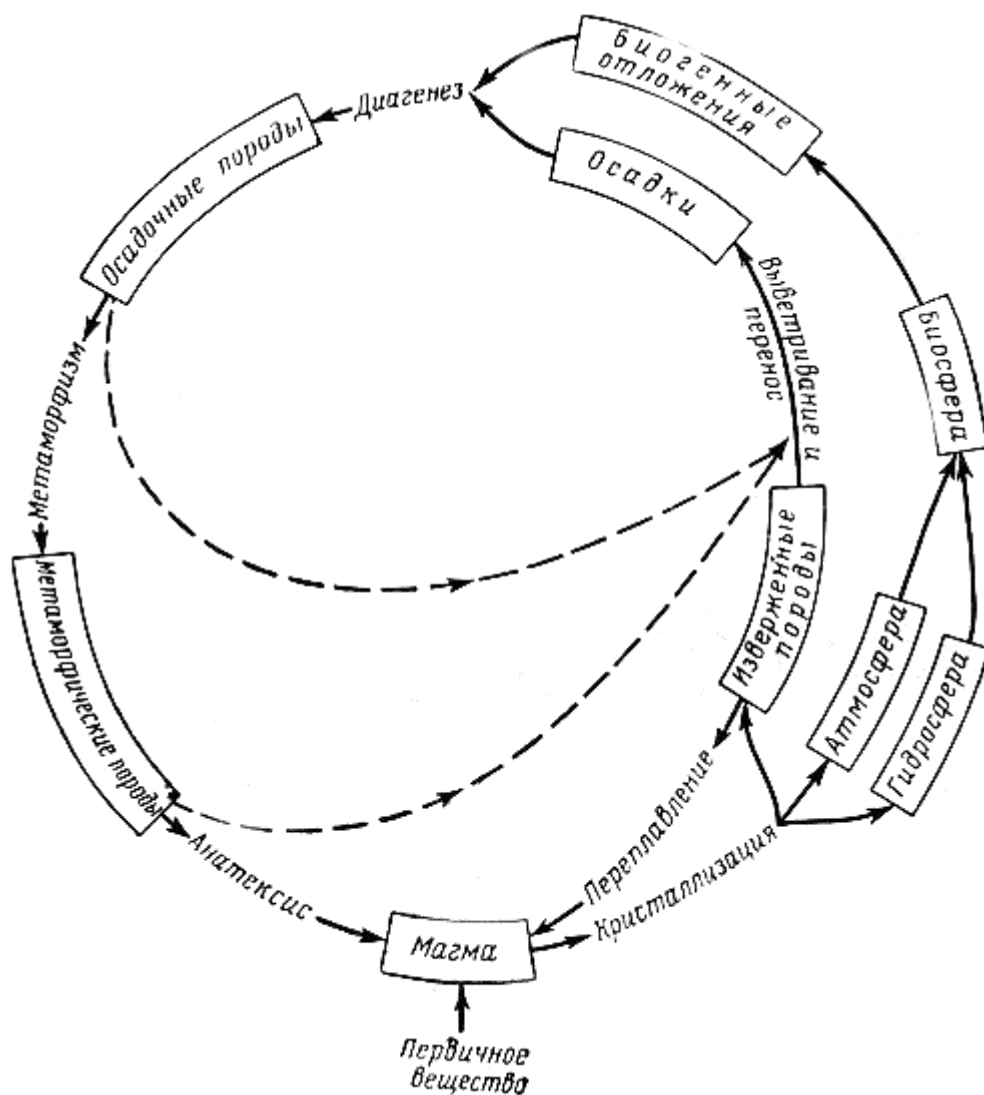


Рис. 2.3.1 Схема геохимического (большого) круговорота

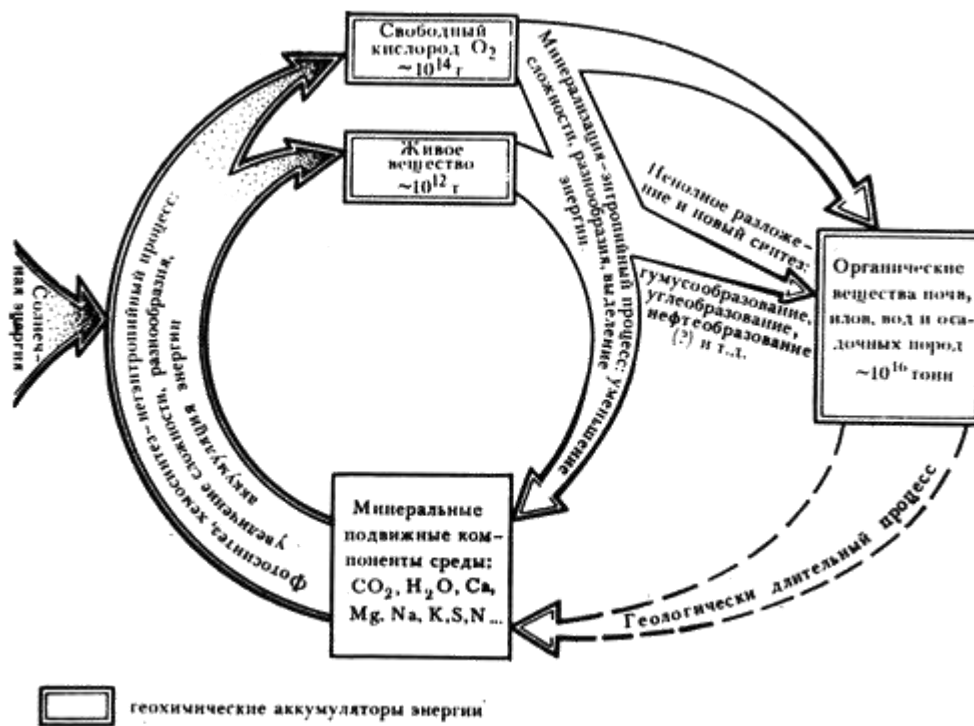


Рис. 2.3.2. Общая схема биологического круговорота (БИК)

*Абиогенные циклы* сложились на нашей планете значительно ранее биогенных. Они включают весь комплекс геологических, геохимических, гидрологических, атмосферных процессов.

Абиогенный геохимический круговорот включает накопление, удержание и перераспределение космической энергии Солнца на планете через нагревание водных масс, образование и конденсацию паров, выпадение атмосферных осадков и движение поверхностных и грунтовых вод по уклону от областей питания к областям испарения. Неравномерное нагревание воздуха и воды вызывает планетарные перемещения водных и воздушных масс, формирование градиентов плотности и давления, океанические течения и грандиозные процессы атмосферной циркуляции.

### ***Контрольные вопросы***

1. *Как вы понимаете, что такое миграция химических элементов?*
2. *Какие существуют среды миграции?*
3. *Назовите основные факторы, определяющие характер миграции элементов.*
4. *Какие виды миграции элементов существуют на поверхности Земли?*

5. *Как построена геохимическая классификация элементов по особенностям их миграции в биосфере?*
6. *Что такое «геохимический барьер»?*
7. *Каковы основные особенности миграции химических элементов в биосфере?*
8. *Чем определяется коэффициент водной миграции?*
9. *Что является результатом миграции химических элементов?*
10. *Какие Вы знаете типы геохимических барьеров?*
11. *В чем особенности действия окислительно-восстановительного барьера?*
12. *В каких случаях возникает кислотно-щелочной барьер?*
13. *Что такое испарительный барьер?*
14. *Что такое двусторонние барьеры?*
15. *Какие барьеры могут возникать при механической миграции? Дайте краткую характеристику действия каждого из этих барьеров.*
16. *Чем отличаются друг от друга микро- мезо- и мегабарьеры? Примеры.*
17. *Что такое контрастность геохимических барьеров?*
18. *Охарактеризуйте особенности техногенной миграции элементов.*
19. *Какие геохимические барьеры возможны при техногенной миграции? Приведите примеры.*
20. *Какова роль геохимических барьеров в процессах концентрации и рассеяния химических элементов в биосфере? Приведите примеры.*
21. *Приведите примеры техногенной миграции – механической, физико-химической, биологической.*

## **ГЕОХИМИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

### **Виды магматизма**

Магма - это вещество Земли в расплавленном жидком состоянии. Она образуется в Земной коре и верхней мантии в интервалах глубин 30-400 км.

По составу - это силикатный расплав + атомы растворенных металлов и растворенные газы. Из магматического очага магма движется к поверхности Земли. При этом ее внутреннее давление и температура понижаются, начинается процесс кристаллизации и переход из жидкого в твердое состояние. Образуются магматические горные породы. Это общая схема магматического процесса. В свою очередь в нем выделяют два типа (или две ветви).

*I. Интрузивный магматизм* - процесс внедрения магмы в вышележащие толщи и ее кристаллизация в земной коре не достигая поверхности на разных глубинах. Для этого процесса характерно медленное снижение температуры и давления, кристаллизация в замкнутом пространстве. Магматические породы состоят из полностью раскристаллизованных зернистых агрегатов породообразующих минералов. Такие магматические породы называются интрузивными .

*II. Эффузивный магматизм или вулканизм* - процесс проникновения магмы в земную кору и выход ее в жидком расплавленном состоянии на поверхность Земли. При этом, происходит резкое снижение  $t$  и  $P$  в расплаве и от него отделяются растворенные газы. И уже такой расплав называют лавой. При резком снижении  $t$  и  $P$  происходит быстрое остывание лавы и переход ее в твердое состояние. При этом кристаллизоваться успевают немногие минералы и образуются породы неполно кристаллические - эффузивные .

Химический состав магматических пород принято записывать в оксидной форме. Если общее количество минерального вещества в горной породе принять за 100%, то 99% в них представлены силикатами, состав которых определяют 12 оксидов  $\text{SiO}_2$  ;  $\text{TiO}_2$  ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ;  $\text{MnO}$  ,  $\text{CaO}$  ,  $\text{MgO}$  ,  $\text{Na}_2\text{O}$  ;  $\text{K}_2\text{O}$  ;  $\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{P}_2\text{O}_5$  . Эти оксиды называют петрогенными, и их количество в составе магматических горных пород достигает 99,5%.

Количественное соотношение между оксидами может изменяться, а это в свою очередь отражается на видовом составе породообразующих минералов, а значит на разнообразии разновидностей магматических пород.

В тоже время было отмечено, что в каждой из разновидностей магматических пород количественное соотношение петрогенных оксидов является стабильным в определенных интервалах. Поэтому в основу их классификации положен химический состав, а ведущим признаком в ней является содержание  $\text{SiO}_2$ .

По химическому составу и в частности по содержанию кремнезема  $\text{SiO}_2$  все породы делятся на : ультраосновные  $\text{SiO}_2 >45\%$ ; основные  $\text{SiO}_2$  до45-52%; средние  $\text{SiO}_2$  до52-65%; кислые  $\text{SiO}_2$  до65-75%. Среди этих групп каждая подразделяется по генезису на интрузивные и эффузивные.

Термин «магма» используется для обозначения в природе подвижного вещества, в основном из жидкой фазы, имеющей состав силикатного расплава. Бунзен предполагает существование двух первичных магм: гранитной; базальтовой. По его мнению, изверженные породы земного шара образовались из этих магм, что менее вероятно. Возможное образование магм различного состава может быть объяснено фракционной кристаллизацией базальтовой магмы, отделением остаточных магм различных типов и ассимиляцией материала разного состава, отделением летучих веществ. Очаги гранитоидного магматизма залегают на глубине 8–25км, базальтового–50–500км.

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

В магматических процессах А. Е. Ферсман (1938) выделил геофазы – отрезок времени в длительных геохимических процессах, характеризующийся более или менее определенным комплексом минералов и



кристаллических решеток этих минералов высокая, ионные радиусы малые. Этим требованиям согласно А. Е. Ферсману, отвечают следующие элементы (у выделенных элементов атомные массы кратны четырем: Mg, Si, O, Ti, Fe, Cr, C, S, Ca, Ni, Pt, Ru, Os).

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

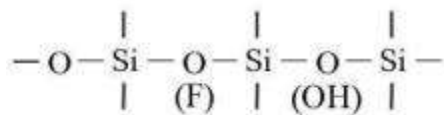
Остаточная кристаллизация (телокристаллизация) приводит к образованию кислых пород, обогащенных редкими элементами и летучими компонентами. Характерны четные химические элементы (O, Si) и резко возрастает роль нечетных (Al, K, Na), усложняется структура основных породообразующих минералов. При остывании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

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

### *Свойства и состав магмы*

Магма представляет собой гетерогенный силикатный расплав. Содержит около 5 % воды, в неизмененных магматических породах редко превышает 1 %. При высоком давлении летучие компоненты находятся в подвижном состоянии. Как многокомпонентная система магма хорошо растворяет порообразующие оксиды редких элементов (Li<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>O, BeO, ZrO<sub>2</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и др.).

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



Магма характеризуется кислыми или основными свойствами. <

По убыванию основности (щелочности) катионы образуют ряд: Cs > Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub> > Rb > K > Na > Li > 2+Ba > Sr > Ca > Mg > Fe .

Чем крупнее анион, тем легче он отрывается от катиона и сильнее у него кислотные свойства. Дальнейшее возрастание кислотных свойств происходит при переходе от силикатов к алюмосиликатам (AlSiO<sub>4</sub>–, AlSi<sub>6</sub>O<sub>6</sub>–, AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>–): Si > B > P > Al. Снижение основности оксидов повышает кислотность и подвижность силикатного расплава и приводит к расслоению его на две несмешивающиеся жидкости. Летучие компоненты повышают кислотность и подвижность силикатного расплава. В процессе дифференциации происходит отжим жидкой фазы от породы, а при кристаллизации в расплаве увеличивается количество SiO<sub>2</sub>, летучих соединений и воды, уменьшается содержание оснований. На ранних стадиях выкристаллизовываются темноцветные минералы (пироксен, амфибол, биотит), позже – светлые полевые шпаты, кварц.

В кислом расплаве окислительно-восстановительный потенциал выше, чем в щелочном. Поэтому в кислой среде элементы стремятся восстановиться, а в щелочной – окислиться. Вязкость магмы вызывается следующими геохимическими особенностями. Ультраосновные и основные магмы менее вязкие, так как оксиды образуют форму, близкую к шарообразной. Кислые магмы вязкие, так как кремниевая кислота может быть представлена в них в виде тетраэдра ( $\text{Si}_2\text{O}_7$ ), замкнутых колец ( $\text{Si}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ), цепи ( $\text{SiO}_3$ ), ленты ( $\text{Si}_4\text{O}_{11}$ ), т. е. длинных, с трудом поворачивающихся для полимеризации в расплаве молекул. Если на место атома кислорода становятся F, Cl, OH, то цепь укорачивается и легче идет образование кристаллической решетки:

Вязкость повышается в расплавах, обогащенных  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , частично  $\text{Na}_2\text{O}$  и понижается с увеличением содержания FeO, MnO, MgO, особенно летучих соединений ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , HF, HCl,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ). Подвижность ионов зависит от их положения в структуре силикатного расплава. Подвижны ионы с «дальней структурой» и меньшей энергией связи, поэтому щелочные металлы более подвижны. Освобожденные ионы щелочных металлов образуют свободные структурные группы R–OH, не связанные с основной структурой расплава.

Для магмы характерны два типа массопереноса: диффузия и конвекция. Важное значение в массопереносе имеют газовые растворы – флюиды. Согласно Ф. А. Летникову (1985), основой всех эндогенных флюидных систем служат углерод и водород. В связи с этим он различает С-структуры и Н-структуры.

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

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

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

Массоперенос магмы может происходить путем «эманационной дифференциации» (концентрации), т. е. флотации пузырьков водяного пара, в котором разбавлены другие газы и летучие компоненты, включая рудные (Li, Be, Rb, Cs, Sn, Nb, Ta и др.). В магме удерживаются углеводороды, битумы, преобладают сильные катионы ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) над сильными анионами ( $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $O_2^-$ ), что создает преобладающую слабощелочную среду.

### ***Свойства и состав магматических пород***

Систематические единицы магматических пород в петрологии могут быть обоснованы с геохимических позиций с учетом представлений о радиусах и зарядах ионов на основе идей В. М. Гольдшмидта и А. Е. Ферсмана. Геохимическая классификация элементов была выполнена А. Е. Ферсманом для магматических и гидротермальных условий по их участию в процессах (рис. 15.1):

- 1) элементы кислых магм и пневматолитов – Si, Al, H, He, Li, K, Rb, Cs, Be, Ra, B, Ac, Hf, Th, Bi, Ta, Po, O, Mo, W, U, F, Ru, частично Ge, Sn, Pb, P, Zr, Nb;
- 2) сульфидных месторождений – Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, As, Sb, S, Se, Te, частично Au, Ge, Sn, Pb, Re;
- 3) средних магм: Na, Ca, Sr, Ba, C, Mn, Al, Si, P;

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

А. И. Перельман (1989) приводит среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород по А. П. Виноградову (1962) и А. А. Беусу (1975): ультраосновные (дуниты и др.), основные (базальты и др.), средние (диориты и андезиты), кислые (граниты, гранодиориты и др.). Для Ru, Rh, Os, Ra, Ac, Po кларки неизвестны.

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

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

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

Условия формирования толеитовых базальтов различны. Наиболее восстановленные породы предположительно связаны с верхней мантией и

наличием двухвалентного железа. Менее восстановленные базальты содержат фаялит и магнетит. Для более окисленных пород характерен магнетит. В составе основных пород преобладают вулканиты. Среди плутонических их аналогов известны анортозиты.

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

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

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

Средние породы илимеситы, содержат 53–64%  $\text{SiO}_2$ . Представлены ассоциацией роговой обманки (частично биотита), средних плагиоклазов, образующих диориты и сочетания роговой обманки, пироксена, калиевого полевого шпата в составе сиенита. Они занимают небольшой объем от общего объема магмы.

Содержание  $Al_2O_3$  в диоритах около 16–17%,  $FeO + Fe_2O_3$  – 9–10,  $Mg$  – 4,5–6,0,  $CaO$  – 8–8,5,  $K_2O + Na_2O$  до 5 %.

Химический состав сиенитов:  $SiO_2$  – 52–65%,  $Al_2O_3$  – 12–18, содержание щелочей относительно повышенное:  $Na_2O + K_2O$  – 10–15,  $FeO + Fe_2O_3$  – 4–5,  $CaO$  – 2–4,  $MgO$  – 1–2%.

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

Однако, как бы ни образовывались кислые породы, к какому геохимическому типу ни относились, они имеют ряд общих геохимических черт. В отличие от пород протокристаллизации в кислых породах накапливаются нечетные элементы, ионы с валентностью I и III ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $Al^{3+}$  и др.).

Характерны большие радиусы ионов, низкие энергии решеток минералов. Минералы гранитоидов имеют низкую изоморфную емкость, содержат меньше примесей, чем минералы основных пород.

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

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

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

Породы гранитового ряда образуются, если  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  больше или равно  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , если  $\text{Al}_2\text{O}_3$  содержит невысокое содержание химических элементов. С появлением щелочного магматизма на границе архея – протерозоя связывают резкую смену геодинамического режима Земли. Происходит субдукция окисленной океанической коры, содержащей повышенные концентрации летучих компонентов. Появление окисленной флюидной фазы способствует началу крупномасштабных метасоматических процессов и генезису щелочных магм, обогащенных рудными литофильными элементами.

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

В щелочной магме содержание Na и K достигает 15 %, в базальтах 5–7%. Количество  $\text{SiO}_2$  понижено, могут отсутствовать кварц, полевые шпаты, основные породы нефелинового ряда. По содержанию  $\text{SiO}_2$  одни щелочные породы относятся к ультраосновным, другие – к основным и средним. В них могут концентрироваться Li, Rb, Cs, Ca, Sr, Ti, Zr, Hf, Th, Nb, Ta, U, Ga, Tl, P, F, Cl. В некоторых видах щелочной магмы господствует окислительная или восстановительная обстановка. Элементы образуют комплексные анионы с большим радиусом и пониженной энергией кристаллической решетки, поэтому кристаллизация начинается с бесцветных минералов и заканчивается цветными, что противоположно порядку кристаллизации других магм. В щелочных магмах высокая концентрация летучих F, Cl,  $\text{CO}_2$ , S, P и др., а также большое разнообразие минералов (в Ловозерском массиве около 300).

Главные минералы – нефелин, пироксен, апатит, полевые шпаты – содержат изоморфные редкие элементы (Sr, Rb, Cs, Ga, Nb, Ta). Щелочные породы относятся к полигенетическим.

Со щелочными породами генетически связаны карбонатиты – карбонатные породы состоящие из кальцита, доломита и анкерита. Иногда они занимают жерла древних вулканов. Такой расплав формируется при насыщении его CO<sub>2</sub> и щелочами (А. И. Перельман, 1989).

Карбонатиты характерны для зон глубинных разломов платформ и щитов, рифтовых зон Восточной Африки. Полагают, что химические элементы мигрировали в щелочных растворах из мантии с глубины 100–150 км. В этих условиях возникали ионные комплексы Nb, Ta, Zr, U, Ce, Ti. В карбонатитах и их производных установлено свыше 70 минералов.

### ***Процессы магматического минералообразования***

В ходе кристаллизации магмы выделяют ряд процессов, которые приводят к формированию минеральных видов.

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

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

*Ликвационная дифференциация* – разжижение, разделение единого расплава на две несмешивающиеся жидкости в результате неоднородности охлаждения и гравитации. Например, разделение сульфидного и силикатного расплава. Из-за разности их свойств дальнейшая дифференциация может

вызвать явление гравитационной дифференциации. Сульфиды как тяжелые минералы могут осаждаться и формировать рудную залежь.

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

*Десиликация* – внедрение расплава, богатого кремнеземом, в породы, бедные кремнеземом (известняки, ультраосновные породы), и извлечение  $\text{SiO}_2$  из расплава за счет связывания его Mg, Ca, Fe вмещающих пород. Это обедняет расплав  $\text{SiO}_2$ , в избытке появляется  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , который выделяется с образованием корунда. Высвобождающийся кремнезем выпадает, образуя опал и халцедон.

*Автометаморфизм* (самоизменение, самопревращение) – группа процессов, происходящих при застывании магмы. Воздействие на продукты магматической кристаллизации более поздних (остаточных) порций расплава той же магмы или обособившихся из этой магмы летучих компонентов, гидротермальных растворов. Выделяют собственно магматическую ( $T > 600^\circ \text{C}$ ), пневматолитическую ( $T \text{ } 600\text{--}3750 \text{ } ^\circ \text{C}$ ) и гидротермальную ( $T < 3750 \text{ } ^\circ \text{C}$ ) стадии. Сюда входят серпентинизация перидотитов, альбитизация спилитов, грейзенизация аляскитов, пропилитизация вулканических пород основного и среднего состава.

Таким образом, геохимические процессы и термодинамический геохимический барьер, которые сопровождают магматическое

минералообразование, участвуют в формировании промышленно важных минеральных месторождений:

1) месторождения, связанные с ультраосновными породами – алмазы в кимберлитах и перидотитах; хромиты в дунитах; платина и платиноиды в хромитоносных дунитах;

2) месторождения, связанные с основными породами – ильменит–титаномагнетит; Cu – Ni – сульфидные ликвационно-магматические; платина и палладий;

3) месторождения, связанные со щелочными, ультраосновными, щелочными породами и карбонатитами, – апатит; комплексные (магнетит, слюдафлагопит); апатит, а также минерализация на Tr, Nb, Ta, Zr, Ti, U в карбонатитах;

4) месторождения отдельных строительных и облицовочных материалов (туф, лабрадориты и др.).

#### ***Задание:***

***1. Используя интернет-источники и учебники, самостоятельно описать основные геохимические законы магматических процессов.***

### ***ГЕОХИМИЯ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД***

#### ***Осадочные породы и условия их образования***

Осадочными породами называют горные породы, являющиеся продуктами разрушения любых горных пород, жизнедеятельности организмов и выпадения минеральных частиц из водной или воздушной среды и последующего их отложения, уплотнения и изменения. Эти процессы происходят при физико-химических условиях, свойственных поверхностным участкам земной коры.

По М. С. Швецову, все осадочные породы делятся на: 1) обломочные или кластические, 2) глинистые, 3) химические и биохимические. Несколько в стороне от них стоят осадочные туфы. Процесс образования осадочных пород складывается из нескольких стадий, тесно переплетающихся друг с другом: 1) выветривание горных пород, 2) перенос материала в водные

бассейны, 3) его отложение (седиментация), 4) уплотнение и преобразование осадка (сингенез и диагенез), 5) дальнейшее преобразование, а иногда и слабый метаморфизм образовавшихся осадочных пород (катагенез).

Наиболее важные изменения происходят в диагенезе, когда осадок перекрывается все новыми и новыми слоями более молодых отложений при одновременном погружении. Вследствие этого возрастают температура и давление. Уплотнение отложений возникает не только вследствие сближения слагающих осадок частиц, но и в результате перекристаллизации и цементации. Перекристаллизация типична для карбонатных, кремнистых и соляных пород, цементация - для обломочных.

Возникают изменения и в минеральном составе отложений. Образуются новые минералы, на что указывает их правильная кристаллическая форма, наличие псевдоморфоз или реликтов прежней структуры и т. д. Иногда преобразование минерального состава пород настолько велико, что возникают новые типы осадочных пород; так, некоторые известняки преобразуются в доломиты, гипс переходит в ангидрит.

Американский геохимик Э. Дегенс для удобства геохимического изучения осадочных пород выделяет 4 типа слагающих их продуктов:

- продукты выветривания пород,
- минералы низкотемпературного и водно-осадочного происхождения (глинистые минералы, цеолиты, окислы и гидроокислы алюминия, железа, марганца, титана; кремнезем, карбонаты, фосфаты, сульфиды, сульфаты и галоиды);
- подвижные фазы (вода, газ, нефть);
- органические компоненты (аминосоединения, углеводы, липиды, изопреноиды, фенолы, углеводороды, асфальты и родственные им вещества, а также микроорганизмы).

Геохимическое изучение осадочных пород заключается в исследовании не только минеральной части породы, но и подвижных фаз, заключенных в поровых пространствах пород.

Условия образования осадочных пород имеют большое значение для научно обоснованных поисков связанных с ними полезных ископаемых и, в частности, нефти и газа. Необходимо выяснить следующие особенности истории образования изучаемых осадочных пород:

- характер среды отложения (водная или воздушная),
- физико-химические свойства этой среды (степень солености, кислотность, содержание кислорода и др.),
- характер, направление и скорость движения среды отложения,
- физико-географические условия бассейна седиментации (климат, глубина, наклон дна и т. д.),
- характер выветривания, рельеф и геологическое строение области сноса осадков,
- особенности диагенеза и катагенеза,
- геотектонический режим в эпоху формирования осадочных толщ и в последующие периоды их бытия.

Для решения этих вопросов необходимо комплексное применение полевых и лабораторных методов исследования

### *Геохимические фации*

*Фация* - это среда у поверхности суши или на дне водоема, где происходит образование или разрушение осадков, минералов и пород. Наименование фации присваивается по одному или нескольким важнейшим признакам, характеризующим среду - литологическому, биологическому, физическому, химическому и др. Соответственно этому выделяются следующие группировки фаций:

- литофации - по характеру осадка: песчаная, глинистая, доломитовая, фосфоритовая и т. д.;

- биофации - по характеру живых организмов или их комплексов: коралловая, граптолитовая, брахиоподовая и т. д.;
- химические или геохимические фации (хемофации) — по химическим или геохимическим признакам: окислительная, восстановительная, слабоокислительная и т. д.;
- физиофации - по физическому состоянию среды: субаквальная, тепловодная, сильных течений, субаэральная и т. д.;
- тектофации - по тектоническим признакам: геосинклинальная, платформенная, предгорного прогиба и т. д.;
- топофации - по физико-географическим условиям: полярная, морская, высокогорная и др.

Все эти группировки фаций тесно связаны между собой, и какой-либо один характерный признак предопределяет многие другие условия среды. Так, например, сероводородной геохимической фации свойственно накопление глин и микрослоистость (литофация), отсутствие донной фауны или наличие сероводородных бактерий (биофация), повышенный удельный вес придонных вод по сравнению с поверхностными, отсутствие вертикальных течений, глубина обычно более 100-200 м (физиофация) и т. д.

В геологической практике наиболее распространено употребление литофации, геохимических фаций и биофаций. Геохимические фации иногда называют по минералам, наиболее характерным для данных физико-химических условий. В 1947 г. Г. И. Теодорович выделил пять типов геохимических фаций:

- восстановительная или сероводородная (сульфидная),
- слабовосстановительная (родохлорит-сидеритовая),
- нейтральная (лептохлоритовая и керчинитовая),
- слабоокислительная (глауконитовая и оксикерчинитовая),
- окислительная (оксиды).

По величине рН осадка фации делятся на шесть типов: 1) резкощелочные, 2) щелочные, 3) слабощелочные, 4) нейтральные, 5)

слабокислые, б) кислые. Л. А. Гуляева (1953) считает возможным оценивать восстановленность пород по содержанию в них сульфидной серы, принимаемой за пиритную: до 0,01 % - окислительная обстановка, от 0,01 до 0,1 % - субокислительная, от 0,1 до 0,5 % - слабовосстановительная, от 0,5 до 1,0 % - восстановительная и от 1,0 до 4-5 % - резко восстановительная.

Наиболее благоприятными для нефтегазообразования, при прочих равных условиях, считаются щелочные, восстановительные (сульфидные) геохимические фации. Эти же геохимические показатели являются положительным признаком нефтегазоносности при поисках месторождений нефти и газа.

### *Другие геохимические показатели осадочных пород*

Рассмотренные выше геохимические признаки могут, в какой-то мере, свидетельствовать только о потенциальных нефтепроизводящих возможностях отложений. Реализация же этих возможностей зависит от причин, не имеющих прямого отношения к геохимическим условиям (например, от количества и качества органического вещества, литологического состава вмещающих пород, степени их карбонатности, глубины погружения осадочной толщи, геотермического градиента и т. д.).

Такой геохимический признак, как щелочность-кислотность среды седиментации, не имеет самостоятельного значения, так как он полностью зависит от геохимических фаций. Соленость древних водоемов, в которых происходило осадкообразование, имеет большое палеогеографическое значение для выяснения характера бассейна и условий накопления осадков (пресноводный или засоленный бассейн, открытое море или океан). Для определения солености древних водоемов предложены следующие палеогеохимические показатели: содержание в породах хлора, отношение между натрием и кальцием, между хлором и суммой карбонатных и гидрокарбонатных ионов, отношения между некоторыми малыми элементами и др. Хлорный показатель базируется на том факте, что в осадках одного типа содержание хлора тем выше, чем больше оно было в воде

водоема; т. е. содержание хлора характеризует степень солености бассейна седиментации. Однако этот показатель нужно применять осторожно, так как содержание хлора может зависеть от типа и степени метаморфизма осадочных пород, а также от гидрогеологических условий. То есть породы могут быть вторично засолены или выщелочены.

В некоторых районах для геохимических целей можно использовать отдельные малые элементы (бор, литий, галлий, рубидий), которые позволяют отличать осадочные породы, например, морского происхождения от пресноводного.

### ***Гипергенез осадочных пород и органического вещества***

Гипергенные процессы характерны для самых поверхностных частей нашей планеты. Они представляют собой совокупность сложных физических и химических взаимоотношений литосферы, гидросферы, атмосферы и биосферы. Здесь особую роль играет свободный кислород, и приобретают огромное значение коллоидные процессы. Кислород является важнейшим геохимическим фактором гипергенеза. В зоне гипергенеза в качестве нового мощного фактора геохимической миграции выступают жизненные процессы.

Чрезвычайно характерная черта гипергенных процессов, в отличие от глубинных, заключается в том, что здесь первостепенное значение приобретает энергия солнечных лучей, которая определяет температуры зоны гипергенеза, создает движение атмосферы и гидросферы, обуславливает органическую жизнь и почвообразование.

### ***Классификация процессов гипергенеза***

Согласно классификации А. Е. Ферсмана, можно выделить следующие геохимические типы процессов гипергенеза:

- собственно гипергенез - разрушение (выветривание) кристаллических пород и рудных месторождений;
- педогенез - почвообразование на материке – совокупность химических, биохимических и физических процессов, приводящих к

образованию на земной поверхности слоя почвы (граница лито- и атмосферы);

- сингенез - накопление осадков на дне водных бассейнов (граница лито- и гидросферы). Аналоги этого термина - «седиментогенез», «седиментация»; в нефтегазовой геологии последние термины наиболее употребительны;

- диагенез — совокупность процессов, вызывающих минералогическое и геохимическое изменение осадка и превращение его в породу;

- катагенез - совокупность геохимических и минералогических процессов, приводящих к консолидации и более глубокому преобразованию осадочных пород;

- галогенез - осаждение солей из соленых растворов и рассолов в природных условиях;

- гидрогенез - совокупность геохимических и минералогических превращений, вызываемых проникновением водных растворов в литосферу по трещинам и жилам (образование пещер, карста и т. д.);

- механогенез - образование минеральных скоплений в результате механического обогащения в природных условиях (например, россыпи);

- биогенез - совокупность геохимических процессов, вызываемых живым веществом. Образование биолитов - продуктов биогеохимических реакций;

- техногенез - совокупность геохимических процессов, вызываемых технической деятельностью человека (инженерной, горнотехнической, химической, сельскохозяйственной).

### ***Гипергенез осадочных пород***

Собственно гипергенез называют обычно выветриванием, которое бывает физическим и химическим. Выделяют *кору выветривания* - верхнюю зону литосферы, сложенную продуктами выветривания горных пород, а в этой зоне обособляется *почва* - самый верхний слой, тесно связанный с организмами и их остатками. Процессы выветривания могут захватывать

литосферу на глубину нескольких сотен метров. Физическое выветривание заключается в механическом разрушении массивных горных пород с образованием осыпей, песков, глин и т. д. При этом увеличивается степень дисперсности вещества, а, следовательно, и его химическая активность, способность к химическим взаимодействиям с окружающей средой. К факторам физического выветривания относятся колебания температуры, теплопроводность пород, разные коэффициенты объемного расширения минералов, разная их окраска и т. д. В процессе физического выветривания образуются вначале мелкие трещины, затем попадающая в них вода при резких колебаниях температуры приводит к окончательному разрушению породы. Особенно быстро эти процессы идут в северных широтах, где химическое выветривание не поспевает за физическим, поэтому обломки пород в осыпях имеют хорошую сохранность (свежий вид). В районах пустынь из-за недостатка ветра физическое выветривание также преобладает над химическим.

Химическое выветривание наступает, как правило, вслед за физическим. При химическом выветривании с минералами взаимодействуют газы атмосферы ( $O_2$ ,  $O_3$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  и др.) и вода. Без воды химическое выветривание не идет или сильно замедляется (например, в пустынях). Вода вступает в химическое взаимодействие с веществом выветривающихся пород. При этом образуются каолин, гидраты, карбонаты и другие соединения. Роль кислорода и озона сводится преимущественно к окислению низко валентных элементов семейства железа и переводу их в высоко валентные. Особенно велико для процессов гипергенеза значение углекислоты, которая, соединяясь с основаниями (щелочами), дает более или менее хорошо растворимые карбонаты.

Осадочные породы, по представлениям А. Е. Ферсмана, образуются в зоне гипергенеза, поэтому они должны быть в ней химически устойчивы. Следовательно, физическое выветривание осадочных пород должно преобладать над химическим. Однако многие осадочные породы содержат

рассеянное органическое вещество (РОВ) и образовались в условиях, значительно отличающихся от зоны окисления (диагенез, катагенез), где влияние поверхностных агентов практически исключено. РОВ создает в осадке и породе восстановительную обстановку. В таких породах присутствуют сульфидные минералы и закисные соединения металлов, которые в зоне окисления, естественно, перейдут в более устойчивые соединения. Вот почему образцы сероцветных осадочных пород, взятые из обнажений, имеют обычно по периферии ржаво-бурую окраску. Золотисто-желтые кристаллы пирита в зоне гипергенеза превращаются в ржавые пятна окислов и гидроокислов железа.

При выветривании известняков и доломитов большое значение имеет их растворение в воде, содержащей углекислоту, в результате чего на месте остаются только их примеси (глина, гидраты железа, марганца и др.), а карбонаты вымываются (выщелачиваются). В тесной связи с той или иной стадией выветривания и с миграционной способностью элементов будет происходить и распределение продуктов выветривания в пространстве, около массива пород, подвергающихся выветриванию.

Хлориды и сульфаты обычно выносятся в морские бассейны или аккумулируются в наиболее низких пунктах стока (например, в озерах). Карбонат кальция распространяется шире: он будет и в бессточных впадинах, и на склонах массивов, подвергающихся выветриванию. Еще шире площадь распространения менее подвижных продуктов выветривания - кремнезема, железа, алюминия и др.: они будут и на водоразделах, и на склонах, они достигнут (в результате механической миграции) и бессточных впадин.

В деле изучения явлений выветривания особенно велики заслуги почвоведов, рассматривающих выветривание как начальную стадию почвообразовательного процесса.

### *Геохимия углерода*

Земля в целом состоит из кислорода и кремния - на 42,2 %, железа - 39,7 % и магния - 8,69 %. Углерода в ней содержится не более 0,04 %. Состав

глубинных пород известен лишь в самом первом приближении. Так, в гранитной оболочке содержится углерода около 0,1 %, в рудной - 0,08 %, в металлическом ядре он присутствует в виде карбидов металлов. Согласно новой геохимической гипотезе В. Н. Ларина (1980, 1981) (ПОСМОТРИТЕ В ВИКИПЕДИИ СУЩНОСТЬ ГИПОТЕЗЫ ЛАРИНА), в ядре Земли и мантии присутствуют не карбиды, а гидриды металлов. Вулканические газы кроме водорода, как правило, содержат метан и углекислый газ.

### ***Углерод в земной коре***

В составе геосфер Земли максимальное количество углерода приходится на земную кору - 0,5 %. Главным носителем углерода в земной коре являются карбонатные породы. После капитальных работ Вернадского, Ферсмана, Кларка, Виноградова и других геохимиков, в настоящее время располагаем достаточно точными данными о роли отдельных элементов в общем составе земной коры. Однако цифры, приводимые разными авторами, колеблются довольно значительно. Например, по старым подсчетам Кларка и Вашингтона, общее содержание углерода в земной коре равно 0,087 %. Г. Берг принимает величину 0,08 %, в то время как А. Е. Ферсман и В. И. Вернадский считают, что эта величина должна быть значительно выше 0,35-0,40 %. Согласно В. И. Вернадскому, запасы углерода в земной коре весьма значительны. Так, на долю карбонатных пород приходится 8,5-1015 т углерода, каменные угли содержат 0,6-10 т углерода. Кроме этого, громадные количества углерода содержатся в рассеянном углистом веществе осадочных пород, особенно глинистых, и превосходят все запасы углерода в месторождениях.

### ***Основные классы соединений углерода***

В поверхностных геосферах Земли углерод содержится в следующих классах соединений: белки, жиры, углеводы и клетчатка живых и растительных организмов, углекислота атмосферы, мирового океана и подземных вод, углистые и битуминозные вещества в осадочных породах, углеводороды нефти и природных газов. В глубоких слоях Земли углерод

присутствует в виде карбидов и гидридов металлов, элементарного углерода в графитах, шунгитах и алмазах, в виде солей угольной кислоты (карбонатных пород), и, наконец, углеродистых веществ в составе метеоритов.

### ***Углерод в составе растительных и животных организмов***

Как уже отмечалось, углерод является обязательной составной частью растительных и животных организмов. По сути дела, углерод является основой жизни в любых формах. Он содержится в клетчатке и хлорофилле растений, в жирах, белках и углеводах животных организмов, в следующих соотношениях с другими элементами. Животные организмы содержат больше углерода, водорода и азота, но меньше кислорода. Такими же соотношениями элементов характеризуется сапропелевое и гумусовое ОВ осадочных пород.

### ***Углерод в метеоритах, атмосфере и гидросфере***

Как упоминалось выше, углерод содержится в метеоритах, атмосфере и гидросфере.

*В метеоритах* углерод присутствует в составе трудноопределимых органических кислот, высокоуглеродистых соединений типа углеводородов, молекулярных ароматических соединений и битумообразных веществ. Органические соединения встречаются в метеоритах обычно в количестве 0,02-0,08%, но иногда достигают нескольких процентов, при этом экстрагированная часть (битумообразные вещества) редко превышает 1%. При прокаливании метеоритов выделяются газы: CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S и SO<sub>2</sub>.

Мюллер (США, 1963) приводит данные по 25 метеоритам, в которых были найдены углеводороды. Он считает, что эти углеводороды в большей степени похожи на углеводороды абиогенного происхождения, чем на углеводороды нефти (оптически не активны). Вилсон (США, 1962) отмечает, что среднее содержание углеводородов в метеоритах всех типов составляет 0,01 %. Как показали исследования американских геохимиков Студиера, Хаяцу и Андерса (1965, 1966), распределение углеводородов в метеоритах

имеет следующие характерные черты: 1) — отношение метан-этан превышает 1000; 2) ароматические высокомолекулярные углеводороды резко преобладают (в 100 раз) над низкомолекулярными; 3) свободного углерода нет. Последний вывод очень интересен, так как раньше считалось, что в метеоритах присутствует графит.

*Современная атмосфера* состоит (в объемных процентах) из азота (78,08), кислорода (20,95), аргона (0,93) и углекислого газа (0,03). На долю остальных газов атмосферы, которые являются примесями, приходится менее 0,003 %. Из них главные - это пары воды и благородные газы: гелий, неон, криптон и ксенон. В ничтожных количествах тяжелые углеводороды и  $N_2O$ ,  $H_2$ ,  $O_3$ ,  $CO$ ,  $NO_2$  и  $NO$ .

Как видим, из углеродсодержащих газов в атмосфере присутствуют, в основном, углекислота, угарный газ, а также метан и его гомологи.

*Гидросфера Земли* занимает около 2/3 поверхности планеты, а масса ее воды близка к массе осадочных пород. Поэтому можно считать, что роль газов, растворенных в морях и океанах, значительна в общем балансе газов Земли. Гидросфера подразделяется на две части: поверхностную и глубинную. По содержанию и составу газов они отличаются.

В поверхностных водах растворен, в основном, воздух с концентрацией (в зависимости от температуры) 15-30 см<sup>3</sup>/л воды. Растворимость индивидуальных газов в морской воде различная, поэтому в растворенном воздухе более значительно содержание кислорода (30 %), углекислого газа (более 1 %) и аргона (около 1,5 %). При углублении в зону застойных вод концентрация растворенного воздуха падает.

В глубинных слоях Мирового океана растворены совсем другие газы. В Черном море на глубинах более 250 м отмечается сплошное сероводородное заражение. В этой зоне жизни нет. В глубоководных осадках за счет биохимических процессов происходит образование углекислоты, метана, водорода, аммиака, азота, сероводорода и других газов, которые постоянно выделяются в водную толщу и растворяются в придонных водах. Кроме того,

необходимо учесть выделения газов из подводных вулканов, а также белых и черных «курильщиков».

В подземной гидросфере растворены те газы, которые с ней контактируют, т. е. рассеянные газы осадочных пород. Газонасыщенность подземных вод возрастает с глубиной, так как давление способствует растворению газов в воде.

### ***Органический углерод в осадочных породах и его кларки***

В пределах стратисферы углерод сосредоточен, в основном, в осадочных породах, как в виде карбонатных пород, так и в виде рассеянного органического вещества. В целом для осадочных пород среднее содержание общего углерода, по Кларку, равно 2,01 %. Углерод органического происхождения содержится в породах в рассеянном состоянии. Содержание органического вещества в осадочных породах зависит от целого ряда факторов и, прежде всего, от фациально-литологического состава. Кроме литологии, концентрации органического материала в породах зависят от возраста этих пород, т. е. от масштабов развития жизни на Земле.

Раньше считалось, что первые признаки жизни на Земле (примитивные растения и животные организмы) появились 500-600 млн лет назад, т. е. в раннем палеозое (кембрии). Эра так называлась: палеозой, т. е. эра древней жизни. Предшествующая ей эра называлась протерозой, т. е. эра до жизни или эра первичной жизни. Сейчас имеются все основания считать, что жизнь зародилась гораздо раньше, порядка 4 млрд лет назад. Обширные исследования, касающиеся этого вопроса, были проведены А. Б. Роновым (1958) на примере Русской платформы. По Ронову, наиболее обогащенными органическим веществом являются глины, со средним содержанием Сорг— 0,67 %. А. Б. Ронов отмечает, что среднее процентное содержание Сорг для всех типов пород изменяется снизу вверх по стратиграфической шкале, обнаруживая то обогащение, то обеднение осадочных толщ рассеянным ОВ, при этом направленность этих изменений одинакова для всех типов пород, но размахи колебаний максимальны в глинистых породах. Отсюда сделан вывод

о периодическом чередовании эпох интенсивного и слабого накопления органики в осадочных толщах; максимумы приходятся на отложения срединных эпох каледонского, герцинского и альпийского циклов седиментации (ордовик, карбон, юра, мел, неоген). Эпохи минимального развития жизни приходятся на кембрий, силур, пермь и, особенно, триас.

### *Круговорот углерода в природе*

В. И. Вернадский в своей работе «О газовом обмене земной коры» показал роль и значение миграции газов и различных углеродистых соединений в газообмене земной коры с атмосферой. Мнение большинства исследователей - А. П. Виноградова, А. И. Опарина, В. Г. Фесенкова, В. А. Соколова и др. - сводится к тому, что потеря Землей в космическом пространстве газов и последующее накопление в атмосфере кислорода в результате жизнедеятельности растений привели к той окислительной атмосфере, которая имеется сейчас. Основным процессом, происходящим в биогенную стадию существования планеты, является фотосинтез, т. е. использование двуокиси углерода растениями и выделение ими кислорода. Углерод, накопившийся в растительных и животных организмах, попадает в Мировой океан в виде органических остатков. По мере их разложения создается непрерывный диффузионный и конвекционный поток метана в воде от донных илов в верхний слой воды и далее в атмосферу. Та часть органических веществ, которая не успела разложиться и окислиться, захороняется в осадках.

Погружение осадочных отложений по мере накопления новых толщ осадков приводит к повышению давления и температуры, что в свою очередь способствует образованию газообразных и жидких углеводородов из органического вещества осадочных пород. Эти процессы происходят на значительных глубинах. В результате миграции и аккумуляции УВ образуются скопления нефти и газа. Однако эта аккумуляция происходит на фоне непрерывно идущих процессов рассеяния углеводородов. В результате в толщах горных пород образуются, с одной стороны, залежи нефти и газа, а

с другой - вся толща горных пород, где генерируются и мигрируют углеводороды, содержит их в рассеянном состоянии.

Все эти углеводороды в сконцентрированном и рассеянном состоянии мигрируют в толще пород к земной поверхности и попадают, в конце концов, в атмосферу, где и окисляются до двуокси углерода и воды. Следует иметь в виду, что помимо нефтяных и газовых залежей очень большое количество метана содержится в каменных углях. Миграция этого метана занимает большое место в общем балансе выделений метана из земной коры в атмосферу.

Еще одна ветвь круговорота углерода в природе связана с магматическими и метаморфическими породами. Метан и другие углеродсодержащие вещества, которые выделяются из этих пород в атмосферу, подвергаются здесь окислению до углекислого газа и воды, аналогично газам осадочным пород. Для круговорота углерода имеют значение те большие количества газов, которые выделяются из подкоровых глубин через вулканы, разломы, минеральные источники и другие выходы. Метан, углекислота и другие газы, которые попадают на больших глубинах из магматических пород в мощные толщи осадочных пород, также играют значительную роль в процессах миграции, аккумуляции и рассеяния углеводородов.

#### ***Задание:***

***1. Используя интернет-источники и учебники, самостоятельно описать основные геохимические законы осадочных процессов.***

### ***Геохимия процессов метаморфизма***

Комплекс процессов, происходящих на определенных глубинах под влиянием изменений температур, давлений и химически активных веществ и приводящих к минеральным структурным преобразованиям горных пород, называется *метаморфизмом*.

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

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

Метаморфизм может быть представлен как превращение одной минеральной ассоциации в другую с меньшей свободной энергией. Возрастание давления сдвигает равновесие в направлении уменьшения объема системы, а температуры – способствует эндотермическим реакциям. В общем виде метаморфизм приводит к превращению материала породы в минеральную ассоциацию, обладающую в данных условиях наименьшей свободной энергией.

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

За основу классификации метаморфических систем следует принимать состояние системы, а не ее генезис, так как многие метаморфические системы полигенетические.

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

Ассоциации новообразованных минералов в метаморфических условиях образуют новые структуры, которые соответствуют изменившимся условиям. Таким образом, метаморфизм приводит к частичной или полной перекристаллизации породы с образованием новых структур и новых минералов. Почти все солевые отложения обнаруживают признаки частичной или полной перекристаллизации при погружении на глубину. Вода является основным веществом в действии химически активных растворов при метаморфизме. Она может приносить и выносить материал, растворять и переосаждать. Поэтому в зоне метаморфизма может протекать метасоматоз. Действие воды усиливается в присутствии углекислого газа, борной кислоты, фтористого и хлористого водорода, других веществ, часто магматического происхождения.

Метаморфизм, при котором происходит 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 (включая состав межгранулярных растворов). В зависимости от ведущего значения того или другого фактора выделяют следующие виды метаморфизма горных пород:

***Региональный метаморфизм*** – совокупность метаморфических изменений горных пород, вызываемых односторонним и гидростатическим давлением и температурой, проявляющихся на больших территориях вне зависимости от воздействия магмы. На больших глубинах роль одностороннего давления затухает, а гидростатического (или литостатического) – возрастает. При региональном метаморфизме образуются метаморфические и кристаллические сланцы, гнейсы и т.д. Региональный метаморфизм — метаморфизм связанный с воздействием внутреннего тепла Земли. Он проявляется обычно на огромных площадях

орогенных поясов, где геотермический градиент равен 35—50 град/км, что значительно выше, чем на платформах (15—35 град/км) и на щитах (10—15 град/км).

Региональный метаморфизм – погружение на глубину и изменение минерального состава и структуры исходной породы. Верхний предел температуры достигает 700–1000 °С, давление – десятков тысяч атмосфер (десятков килобар). Общие тенденции минералообразования: образование плотных минералов; уменьшение роли воды и CO<sub>2</sub> в минералах с увеличением температуры.

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

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

Рассмотрим стадии регионального метаморфизма, когда трансформируются различные исходные породы: *карбонатные породы* (известняки) → мрамор; *магнезиальные карбонатные породы* → кальцифиры (аналог магнезиальных скарнов) с равномерным распределением форстерита, диопсида, флогопита; *хемогенно-осадочные породы, богатые Fe, Si* → железистые кварциты (джеспилиты) – тонкослоистые породы из магнетита, гематита, кварца, иногда щелочного амфибола (рибекит) и некоторых

железистых силикатов (ферросилит, фаялит), они приурочены к докембрийским образованиям (высшая ступень метаморфизма); *высокоглиноземистые осадки* (бокситы древних кор латеритного типа) → андалузит – кианитовые сланцы (иногда с диаспором), силлиманитовые сланцы, корундосодержащие породы; *древние россыпи* → метаморфизированные золотоносные конгломераты с уранитом и самородным золотом; *торф* → каменный уголь, антрацит; *жилы альпийского типа* как продукт регионального метаморфизма, содержат горный хрусталь, рутил, адуляр, сфен, апатит, гематит, брукит, цеолит.

Таким образом, при региональном метаморфизме только погружение толщ горных пород на некоторую глубину, без влияния магматических масс, создает благоприятные условия для нарушения физико-химического равновесия в породах и для их минерально-структурной перестройки. Региональный метаморфизм, заключающийся в перекристаллизации вещества, приводит к огромным по объемам, но незначительным по масштабам перемещениям химических элементов. Следствием этих перемещений (называемых метаморфической дифференциацией вещества) является образование своеобразных полосчатых, «гнейсоватых» текстур, характеризующихся чередованием полос («слоев») сиалических (светлых) и фемических (темных) минералов с соответствующим при этом перераспределением аксессуариев и макро- и микроэлементов.

*Локальный метаморфизм* – преобразования горных пород, проявившиеся локально. Выделяется контактовый, дислокационный и импактный локальные метаморфизмы.

*Контактовый метаморфизм* происходит во вмещающих породах при внедрении в них магматических расплавов. Резкое повышение температуры вмещающих пород вызывает тепловое воздействие внедряющейся магмы. В результате минеральное равновесие во вмещающей породе нарушается и происходит ее перекристаллизация. Контактные ореолы вокруг массивов изверженных пород в некоторых случаях достигают значительных размеров.

Однако существенной миграции химических элементов при контактовом метаморфизме без влияния процессов метасоматоза не происходит. Это изменения вмещающих горных пород, обусловленные тепловым и химическим воздействием на них интрузивных магматических масс. Различают нормальный *контактовый* метаморфизм и *контактово-метасоматический*.

В случае контактового метаморфизма происходят почти изохимические преобразования пород только вблизи интрузивных тел под воздействием высоких температур и обычно в статических условиях. Мощность и интенсивность этого вида метаморфических преобразований будет зависеть от первоначально состава вмещающих пород, глубинности процессов, характера контактов, размеров и формы интрузивного тела, состава слагающих его пород и участия в метаморфизме летучих веществ и растворов. Степень преобразований убывает по удалению от контакта с интрузией. Типичными продуктами этого метаморфизма являются *роговики*, которые названы так за плотное сложение с оскольчато-раковистым изломом (аналогичным рогу): мусковитные роговики (низкие температуры) → амфиболовые роговики (средние температуры) → пироксены (высокие температуры) → спуррит, мервинит (очень высокие температуры и низкое давление). Основные фации контактового метаморфизма: альбит-эпидот-роговообманковая, роговообманко-роговиковая, пироксен-роговиковая и санидинитовая.

Контактовые химические изменения охватывают зоны не только вмещающие толщи, но и внутри массивов изверженных пород.

*Контактово-метасоматический* (синонимы – *аддитивный, импрегнационный, инъекционный*) метаморфизм включает разнообразные пневматолитические, главным образом гидротермальные изменения вмещающих пород с привнесением вещества из интрузий. Эти изменения обычно накладываются на уже сформированные контактные роговики.

*Дислокационный метаморфизм* (синонимы – *динамометаморфизм, катакластический, динамический, кинетический*) – структурное и минеральное преобразование горных пород под воздействием тектонических сил при складкообразовании или в зонах разрывных нарушений без участия магмы, это 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. При этом происходит образование катаклазитов и милонитов.

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

Несмотря на то, что динамометаморфизм играет важную роль в петрологии и структурной геологии, в геохимическом аспекте роль его ничтожна. Динамические процессы метаморфизма не приводят к значительной миграции 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.

Основными факторами этого типа метаморфизма являются гидростатическое давление и одностороннее давление (стресс). В зависимости от величин и соотношений гидростатического и одностороннего давлений дислокационный метаморфизм проявляется либо в частичной или полной перекристаллизации горных пород без нарушения сплошности, либо он приводит к раздроблению, разрушению и полной или частичной перекристаллизации горных пород. Продуктами такого метаморфизма являются катаклазиты, милониты и различные сланцы.

***Импактный (или ударный) метаморфизм*** – изменения в горных породах, обусловленные прохождением мощной ударной (метеоритной) волны. Единственным природным процессом, при котором может проявиться этот тип метаморфизма, является падение крупных метеоритов. Он характеризуется мгновенностью проявления, высоким пиковым давлением (от 10 до 100 и более кбар), остаточной температурой (свыше 1500°) и кинетическими реакциями преобразования вещества. При импактном метаморфизме возникают высокобарические фазы ряда соединений (коэсит, стишовит, алмаз, рингвудит), происходит дробление пород и минералов, разрушение их кристаллических решёток (появление диаплектовых минералов и стёкол), плавление минералов и горных пород. Образованные при импактном метаморфизме породы называются импактиты (зювиты и тагамиты).

Кроме вышеперечисленных основных типов метаморфизма при изучении метаморфических пород используют и другие значения метаморфизма:

***прогрессивный (проградный) метаморфизм*** – протекающий при активном участии эндогенных процессов с сохранением твёрдого состояния горных пород без полного их растворения или расплавления и сопровождающийся возникновением более высокотемпературных минеральных ассоциаций вместо существовавших ранее

низкотемпературных с появлением параллельных структур, перекристаллизацией и выделением из минералов воды и углекислоты;

*регрессивный (ретроградный, монодиафторез)* метаморфизм – минеральные преобразования, вызванные приспособлением магматических и метаморфических горных пород к новым условиям более низких ступеней метаморфизма и приводящие к возникновению более низкотемпературных минеральных ассоциаций вместо более высокотемпературных, образовавшихся в течение предшествующих процессов прогрессивного метаморфизма;

*диафторез* – регрессивное минеральное преобразование, происходящее в процессе приспособления магматических и метаморфических пород к новым условиям более низких ступеней метаморфизма. Применительно к региональному метаморфизму подразделяется на *монодиафторез* (изменения, происходящие на регрессивной стадии одного периода метаморфизма) и *полидиафторез* (изменения, происходящие при наложении метаморфизма на горные породы, образовавшиеся в предшествующий период более сильного метаморфизма);

*селективный* метаморфизм – избирательный метаморфический процесс, когда изменения горных пород происходят выборочно, в определённых частях метаморфизируемой толщи. Причинами могут быть неоднородности химического состава, структурно-текстурные особенности и т.д.;

*статический* метаморфизм – метаморфические изменения пород, происходящие на большой глубине под действием высокой температуры и большого гидростатического давления (в противоположность динамометаморфизму);

*геотермальный* метаморфизм – метаморфические изменения пород, происходящие на большой глубине под действием высокой температуры, обусловленный геотермическим градиентом земной коры и высоким гидростатическим давлением перекрывающих пород;

*термальный* метаморфизм – метаморфический процесс изменения пород, при котором температура является преобладающим фактором;

*изохимический* метаморфизм, происходящий без изменения первоначального химического состава пород при повышении давления и температуры; элементарный состав твердой фазы породы не меняется и характерен только привнос или вынос газообразных продуктов ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  и др.);

*аллохимический* метаморфизм, сопровождающийся изменением первоначального химического состава горных пород в связи с привносом или выносом вещества (в систему поступают и выносятся из нее не только газообразные, но и растворимые соединения (особенно K, Na, Ca, Mg, Fe), порода сильно изменяется вплоть до полного метасоматического преобразования); некоторые авторы этот вид метаморфизма считают синонимом гидротермального метасоматоза;

*изоградный метаморфизм* – последовательное преобразование горных пород в связи с развитием градиента температуры и (или) давления. Отдельные ступени изоградного метаморфизма, характеризующие достижение некоторых определённых температур и давлений, фиксируются по появлению в породах данного состава различных минералов-индикаторов (например, биотита, граната, ставролита, кианита, андалузита в глинозёмистых породах или тремолита, диопсида – в карбонатных).

***Полиметаморфизм*** – многоэтапное преобразование горных пород, вызванное наложением процессов метаморфизма (прогрессивного или регрессивного) на уже метаморфизованные породы.

***Ультраметаморфизм*** (изохимический и аллохимический) – термин, не имеющий общепризнанного толкования. Наиболее широко под ультраметаморфизмом понимается результат проявления комплекса многообразных процессов: резкого повышения температуры, влияния давления, воздействия летучих компонентов, интенсивного перераспределения химических компонентов в процессе метасоматического

и магматического замещения горных пород, широкого перемещения возникающего расплава, развития метаморфической дифференциации, мигматитообразования (мигматизации), гранитизации, перекристаллизации, реоморфизма и др.

*Мигматизация* – процесс, ведущий к образованию мигматитов. Мигматиты – термин, предложенный И. Седерхольмом в 1907 году для пород «смешанного» состава, в которых можно различать субстрат и новообразованный кварц-полевошпатовый материал. Строение мигматитов обусловлено нахождением в них выплавов гранитного (гранодиоритового, эпидот-плагиоклаз-кварцевого и др.) состава, которые называются *неосомой* или *лейкосомой*; перекристаллизованных участков, обогащенных темноцветными минералами – *меланосомы*; реликтовых участков, не затронутых перекристаллизацией – *палеосомы*.

*Метасоматоз* – замещение горных пород с изменением химического и минерального состава, при котором растворение старых минералов и отложение новых происходит почти одновременно, так, что в течение процесса замещения горные породы всё время находятся в твёрдом состоянии. Поэтому вопрос о том, является ли метасоматоз частным случаем метаморфизма или, наоборот, метаморфизм – частный случай метасоматоза, до сих пор не решён окончательно.

При метасоматозе минералы горных пород взаимодействуют с жидким или газообразным поровым раствором, насыщенным определёнными элементами. По характеру воздействующих на исходные горные породы растворов метасоматоз классифицируется на кремнещелочной, щелочной, кислотный, известковый, магнизиально-железистый и т.д. Продуктом метасоматоза являются *метасоматиты*.

По характеру переноса вещества и динамики среды метасоматоз может быть подразделён на *диффузионный*, *инфильтрационный* и *ионно-диффузионный*.

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

Огромные масштабы имеют процессы метасоматического метаморфизма при миграции вещества в поровых растворах (диффузионный метасоматоз) и особенно вместе с движущимися водными растворами (инфильтрационный метасоматоз). Фильтрационная миграция происходит в зонах дробления, рассланцевания, по микротрещинам и зонам тектонических нарушений.

Понятие о дифференциальной подвижности компонентов при метасоматозе ввел Д. С. Коржинский – *наиболее подвижные элементы с большим ионным радиусом и относительно малым зарядом и наоборот*. Ряд снижения подвижности химических элементов следующий:  $S \rightarrow SO_3 \rightarrow K \rightarrow Na \rightarrow F \rightarrow Ca \rightarrow O_2 \rightarrow FeO \rightarrow P \rightarrow Ba \rightarrow Mg \rightarrow Si \rightarrow Al \rightarrow Fe_2O_3$ .

Однако подвижность элементов зависит от многих причин и меняется в соответствии с конкретной обстановкой. Мигрирующие элементы перемещаются на разные расстояния, что приводит к возникновению метасоматической зональности. Скорость миграции химических элементов в твердом состоянии ничтожна и протекает путем диффузии через кристаллические решетки минералов. Происходит перемешивание атомов, появляются дефекты в структуре минералов, могут образовываться вторичные пленки замещения в зернах минералов без какого-либо геохимического эффекта.

Метасоматическое образование имеют скарны, грейзены, беризиты, листовениты, и др. Принципиального отличия от гидротермального метасоматоза, описанного выше, нет. Различия заключаются лишь в том, с чем связаны очаги формирующихся рудоносных растворов: областями

регионального прогрева пород или локальными участками, связанными с остывающими магматическими очагами.

Д.С.Коржинский для кальций-магниевого диффузионного и инфильтрационного метасоматоза (образования магнезиальных скарнов) установил следующий ряд подвижности компонентов:  $H_2O$ ,  $CO_2$ , S,  $SO_3$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ , F, CaO,  $O_2$ , FeO,  $P_2O_5$ , BaO, MgO,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ .

### ***Химический состав метаморфических пород***

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

Генетически метаморфические породы подразделяются на две большие группы. К первой группе относятся контактово-метаморфические образования. Вторая группа пород - кристаллические сланцы и гнейсы. Основными разновидностями метаморфических пород являются гнейсы, слюдяные сланцы, хлоритовые сланцы, тальковые сланцы, филлиты, эклогиты, серпентиниты, кварциты и др.

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

### ***Метаморфизм минералов***

Значительная изменчивость химического состава метаморфических горных пород не приводит к усложнению их минералогии. Это объясняется устойчивостью некоторых распространенных минералов в широком интервале температур и давлений. Из силикатов для метаморфических пород наиболее характерны *цепочечные* и *слоистые*. Их образованию

способствует повышенное давление, а структуры допускают замещение одних атомов другими, поэтому они могут формироваться в широких пределах валового состава пород.

Из *островных силикатов* характерны минералы группы граната и эпидота. Из-за ажурности структуры многие *каркасные силикаты* неустойчивы в условиях метаморфизма. Химический состав минерала зависит от степени его метаморфизма.

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

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

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

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

В результате региональных метаморфических процессов происходит геохимическая дифференциация вещества литосферы: нижние горизонты обедняются Si, K, H, O, Na и относительно обогащаются малоподвижными элементами Mg, Fe, Ti, Al. В геохимической дифференциации большую роль играет *палингенез* – образование пород путем регионального переплавления

и *анатексис* – расплавление твердых горных пород и их превращение в магму. Возникающие при ультраметаморфизме расплавы гранитного состава поднимаются в верхние коровые горизонты и приводят к миграции легких гранитофильных элементов.

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

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

### ***Виды метаморфических пород (метаморфиты)***

К метаморфическим породам относится широкий спектр петрографических разновидностей. Систематика их представляет по существу разделение их на группы на основе минерального состава и степени метаморфизма. В качестве основных групп выделяются – роговики, филлиты, филлониты, аспидные сланцы, кварциты, железистые кварциты (джеспилиты), гнейсы, кристаллические сланцы, амфиболиты, гранулиты, эклогиты и эклогитоподобные породы, кондалиты, гондиты, эвлизиты, лептиты, кинцингиты, пириболиты, мигматиты, гнейсо-граниты, чарнокиты, эндербиты, мраморы, кальцифиры, ультрамилониты, диафториты и др.

*Роговики* – контактово-метасоматические породы, возникшие в результате воздействия интрузивных масс на вмещающие породы. Имеют плотное, тонкозернистое сложение, нередко пятнистые и с раковистым изломом. В состав роговиков входят различные минералы: кварц, слюда, полевые шпаты, гранат, андалузит, силлиманит, кордиерит, редко амфибол,

пироксен и др. Новообразованные минералы являются определяющими в названии роговиков – например, кордиеритовые роговики и др.

*Филлиты* – плотная тёмная с шелковистым блеском сланцеватая порода, состоящая из кварца, серицита, иногда с примесью хлорита, биотита и альбита. Образуется при метаморфизме (низких ступеней) глинистых сланцев.

*Аспидный сланец* – хлорит-гидрослюдистая мелкозернистая зеленокаменная порода, образовавшаяся по основному вулканиту в результате низкотемпературных изменений при отсутствии рассланцевания.

*Кристаллические сланцы* – общее название обширной группы метаморфических пород, характеризующихся средней степенью метаморфизма. Различают ортосланцы, образовавшиеся за счёт магматических пород, и парасланцы, образовавшиеся из осадочных пород. Количественные соотношения кварца, полевых шпатов и темноцветных минералов могут быть в них самыми различными.

*Гнейсы* – зернистые метаморфические породы, характеризующиеся более или менее отчётливо выраженной параллельно-сланцеватой, часто тонкополосчатой текстурой, с преобладающими лепидогранобластовыми, гранобластовыми и порфиробластовыми структурами, и состоящие из кварца, калиевого полевого шпата, плагиоклаза и цветных минералов. Фемические компоненты могут быть представлены одним или несколькими минералами, и они являются определяющими в названии гнейса, например, биотитовые, гранатовые, амфиболовые гнейсы и др. Различают *парагнейсы*, образовавшиеся в результате метаморфизма осадочных горных пород, и *ортогнейсы*, образовавшиеся по вулканогенным породам кислого и среднего состава. Гнейсы формируются в условиях средних и высоких ступеней метаморфизма, в связи с чем, к ним нельзя относить сланцеватые горные породы зеленосланцевой и более низких ступеней метаморфизма, а также милониты и мигматиты.

*Амфиболиты* – метаморфические зернистые породы, состоящие из амфибола, плагиоклаза и минералов примесей. Они не всегда обладают хорошо выраженной сланцеватой текстурой. Образуются за счёт магматических пород основного состава и реже – среднего и ультраосновного состава, а также по осадочным породам мергелистого состава. Определяющими название амфиболитов являются добавочные минералы, например, биотитовый, гранатовый, эпидотовый, полевошпатовый амфиболит и т.д. Мономинеральные амфиболиты называются по составу амфибола – роговообманковые, антофиллитовые амфиболиты и т.д., а также по природе исходного субстрата – параамфиболиты и ортоамфиболиты.

*Железистые кварциты* (синоним – *джеспилиты*) – представлены яснослоистыми, тонкополосчатыми кварц-магнетитовыми, силикат-магнетитовыми или силикат-гематитовыми породами, с преобладанием в отдельных тонких слоях, какого либо одного минерала – кварца, магнетита, гематита, хлорита, серицита, антофиллита и др. Содержание магнетита или гематита в них может достигать более 50 %.

*Гранулиты* – это метаморфическая порода с тонкозернистой и гнейсовидной текстурой, кислая по химизму и лейкократовая по минеральному составу, представленному кварцем, плагиоклазом, калиевым полевым шпатом, гранатом иногда с небольшим количеством биотита, силлиманита, кианита. Гранат при этом должен быть богат пироповой составляющей, а биотит с высоким содержанием титана, что является отличительным признаком их формирования в условиях гранулитовой фации метаморфизма. Определяющими в названии гранулитов являются цветные минералы, например, гранулит биотитовый, гранатовый, пироксеновый и т.д. В ряде случаев кристаллические сланцы среднего и основного состава, образовавшиеся в условиях гранулитовой фации метаморфизма, называют гранулитами среднего и основного состава, что не совсем корректно.

*Эклогиты* – кристаллически-зернистые массивные, иногда слабо сланцеватые породы, состоящие в основном из граната (пироба в гранате до

73%) и пироксена (омфацита). В небольших количествах могут присутствовать кианит, бронзит, калиевый полевой шпат, плагиоклаз, амфибол (смарагдит) и аксессуарные минералы (сфен, цоизит и др.). Образовались эклогиты в условиях высоких температур и давлений (более 10-12 кбар).

### *Динамометаморфические породы*

Динамометаморфические породы (по А.И. Родыгину) подразделяются на две группы – *катаклазиты* и *милониты*.

*Катаклазиты* – образуются в приповерхностных зонах земной коры в условиях дробления (и вращения) пород без рекристаллизации и без образования новых минеральных форм. Они имеют обломочный облик литифицированный или нет.

*Милониты* – образовались в глубинных зонах земной коры в условиях стресса и повышенного гидростатического давления и преобладании пластических деформаций с рекристаллизацией связного матрикса. Они имеют порошковидный или афанитовый облик.

*Мигматиты* – полосчатые метаморфиты, в которых чередуются полосы гранитного расплавленного состава (мигма) с полосками темноцветных минералов, еще не вовлеченных в плавление.

*Метасоматиты* по условиям образования подразделяются на ряд форм:

*скарны* – метасоматические породы, развитые как в контактах карбонатных и силикатных пород, так и вне них, и сложенные высокотемпературными известково-магнезиально-железистыми силикатами и алюмосиликатами;

*грейзены* – продукты пневматолито-гидротермального изменения интрузивных, эффузивных, осадочных и метаморфических горных пород преобладающе кислого состава, представленные главным образом кварцем, мусковитом, литиевыми слюдами, турмалином, топазом, флюоритом, бериллом, рутилом, некоторыми рудными минералами и т.д.;

*карбонатиты* – существенно карбонатные породы кальцитового, доломитового или сидеритового состава;

*слюдиты* – биотитовые, флогопитовые и др.;

*пропилиты* – зеленокаменно перерождённые дациты и андезиты, состоящие из альбита, эпидота, кварца, пирита, иногда актинолита и хлорита;

*спилиты* – образуются по основным вулканитам и состоят обычно из альбита, хлорита, эпидота, кварца пирита и кальцита.

*березиты* – кварц-серицитовые породы с пиритом, анкеритом и сидеритом; образуются преимущественно по породам кислого состава;

*аргиллизиты* – вулканогенные породы, в которых исходные минералы замещены глинистыми минералами;

*листвениты* – кварц-карбонатные листоватые породы с тальком, хлоритом, слюдами, актинолитом, пиритом и магнетитом; образуются по ультраосновным породам и доломитам;

*щелочные метасоматиты* – образуются при доминировании щелочей в балансе мигрирующих элементов и представлены калиевыми (микроклинизация плагиоклаза, биотитизация цветных минералов и др.) и натровыми (альбитизация полевых шпатов, щелочная амфиболизация цветных минералов, нефелинизация и т.д.) разновидностями;

### ***Фаии метаморфизма***

В процессе развития земной коры ее отдельные блоки перемещаются, деформируются и опускаются, т.е. попадают в условия, отличные от тех, в которых они первоначально образовались. С глубиной увеличивается температура за счет геотермического градиента, растет давление как от веса вышележащих пород, так и в результате бокового давления, обеспечивающего различное напряженное состояние горных пород, открываются пути миграции глубинных мантийных флюидов, являющихся главными переносчиками теплоты. Таким образом, меняется минеральный состав первичной породы, образуются новые минералы, комплекс которых называют *метаморфической фацией*. Основу фации составляет группа

минералов, сформировавшихся при определенных термодинамических условиях, которые называют *степенями метаморфизма*.

Выделяют 3 степени метаморфизма: низкую, среднюю и высокую. *Низкая степень* метаморфизма (температуры 300-500°C, начальная степень метаморфизма) характерна для цеолитовой фации, фации голубых сланцев и зеленых сланцев. *Средняя степень* отвечает средним температурам (500–650°C), но высоким давлениям процесса – это в основном амфиболитовая фация, в которой формируются кристаллические гнейсы и амфиболы. И наконец, метаморфические фации *высокой* степени метаморфизма (температуры более 650°C) – гранулиты.

*Цеолитовая фация.* Начальная стадия метаморфизма, которая начинается сразу после образования из осадка горной породы. В этой стадии метаморфизма в процессе преобразования горной породы температура и давление еще низкие, развиваются в основном низкотемпературные водные минералы — цеолиты. При повышении температуры процесса преобладают фации голубых сланцев, а при более высоких температурах и давлении проявляются фации зеленых сланцев.

*Зеленосланцевая фация.* При низкой степени динамометаморфизма в условиях регионального метаморфизма в большом количестве образуются породы зеленосланцевой фации: зеленые хлориты и эпидоты совместно с кварцем, кальцитом, альбитом и мусковитом. Иногда в них встречается роговая обманка. Формируются зеленые сланцы по базальтам и их туфам. Зеленый цвет сланцам придают зеленые кристаллы хлоритов, роговой обманки и эпидота. В зависимости от преобладания того или иного минерала выделяют комплексы пород зеленых сланцев: хлорит — кальцит — кварц; кварц - альбит — мусковит и др. Зеленые сланцы в большом количестве встречаются в отложениях палеозоя и мезозоя на Кавказе, в Карпатах, Тянь-Шане, Урале и других местах.

*Фация голубых сланцев.* Голубой цвет сланцев обусловлен наличием голубого амфибола. Для его образования необходимы высокие давления (до

1200 МПа) процесса метаморфизма и сравнительно невысокие температуры (200–400°C). Исследования геологов показали, что высокие давления процесса метаморфизма свойственны для глубокозалегающих пород. В то же время процесс метаморфизма здесь происходил настолько быстро (с геологических понятий о времени) в результате тектонических поднятий, что разогреться, находясь на глубине, породы не успевают. В настоящее время породы фаций голубых сланцев связывают с зонами субдукций, где происходит столкновение материала литосферных плит и погружение их в астеносферу. С увеличением температуры фация голубых сланцев может постепенно смениться амфиболитовой, гранулитовой или эклогитовой фацией.

*Амфиболитовая фация.* При высоких температурах (порядка 500–700°C) и давлении (200–800 МПа) породы начинают испытывать частичное плавление в отдельных тонких слоях с образованием мигмы, а вся порода превращается в мигматит – полосчатые метаморфиты, в которых чередуются полосы гранитного состава (мигма) с полосками темноцветных минералов, еще не вовлеченных в плавление. Амфиболиты состоят из роговой обманки и плагиоклазов, иногда с биотитом и эпидотом, и формируются за счет метаморфизма базальтов и габбро (основных изверженных пород) и карбонатно-глинистых пород. Минералы хлорита начинают преобразовываться в биотит, которому сопутствуют мелкие кристаллики граната. В результате образуется гранатовый кварц — биотитовый сланец. Это метаморфическая порода, возникающая по температурным условиям и давлению сразу после фации зеленых сланцев. В случае дальнейшего продолжения метаморфического процесса биотит может быть замещенным роговой обманкой или сопровождаться ею, кристаллы граната увеличиваются в размере, и возникает ряд алюмосиликатов (ставролит, кордиерит, силлиманит, кианит и андалузит).

Амфиболитовая фация — явление довольно распространенное при метаморфизме, и название фации дают по преобладающим минералам.

Например, простой агрегат амфиболитовой фации содержит кристаллы роговой обманки и гранатов, с незначительным количеством кварца, плагиоклаза и мусковита. Сложные агрегаты могут называться по одному или нескольким минералам. Например, хлорит — биотит — роговая обманка — гранатовые алюмосиликаты. Амфиболитовые фации чаще встречаются в отложениях протерозоя и нижнего палеозоя.

*Гранулитовая фация.* Представляет метаморфическую породу среднезернистой до крупнозернистой структуры, состоящую в основном из калиевого полевого шпата, натриевого плагиоклаза и, возможно, одного или двух метаморфических алюмосиликатов. Гранулиты похожи на граниты или гнейсы, но так как в них нет слюды, то они не рассланцованы. Обычно зерна в этих породах равного размера и прорастают друг в друга. Породы гранулитовой фации образовались при высоких температурах (400-1200°C) и значительных давлениях (от 4 до 12 кБар) на глубинах 10–40 км. Чаще они встречаются на древних щитах (Балтийском, Украинском, Алданском), а также на выходах протерозойских и палеозойских образований в Южной Сибири, на Тянь-Шане и на Южном Урале. Для гранулитовой фации характерной породой является эклогит — это очень плотная и лишенная воды метаморфическая порода, состоящая в основном из пироксена и граната. По химическому составу она одинакова с базальтом. Эклогиты образуются при высоких температурах метаморфического процесса (800-1000°C), часто встречаются в виде включений в базальтах. Это свидетельствует о едином источнике их образования. Разница заключается в температуре их кристаллизации и застывания.

#### ***Задание:***

***1. Используя интернет-источники и учебники, самостоятельно описать основные геохимические законы метаморфических процессов.***

## *Лабораторная работа №1.*

*Цель работы:* закрепить знания о геохимии изотопов и свойствах природных изотопных систем.

1. Подготовить конспект по геохимии выбранных изотопов, сделать устный доклад.

2. Должны быть освещены следующие вопросы:

**для стабильных изотопов:** 1) общая информация об изотопах данного элемента – возможные изотопы, стабильные изотопы; 2) распространенность элемента и его изотопов в земной коре, в магматических горных породах, в осадочных горных породах, в метаморфических горных породах, в других природных объектах (гидросфера, атмосфера, биосфера); 3) основные минералы-носители и изотопные стандарты; 4) причины и закономерности дифференциации изотопов в земной коре, гидросфере, атмосфере, биосфере; 5) основные методы анализа и изучения изотопов данного элемента;

**для радиогенных изотопов:** 1) общая информация об элементах, радиоактивных и стабильных нуклидах, возможные изотопы, схемы радиоактивного распада, материнские радиоактивные и дочерние радиогенные (стабильные) изотопы; 2) распространенность элементов и их изотопов в земной коре, в магматических горных породах, в осадочных горных породах, в метаморфических горных породах, в других природных объектах (гидросфера, атмосфера, биосфера); 3) основные минералы-носители и изотопные стандарты; 4) применение изотопных отношений для определения абсолютного возраста: общая схема датирования, возрастные пределы датирования и область применения метода, возможные ошибки датирования; 5) применение изотопных отношений для определения источника вещества.

*Варианты заданий (выбрать по одному варианту стабильных изотопов и радиоактивных систем):* стабильные изотопы: 1) H; 2) O; 3) C; 4) S; 5) N; радиоактивные системы изотопов: 1) K-Ar; 2) Rb-Sr; 3) Sm – Nd; 4) Re- Os; 5) U-Pb; 6) Th-Pb; 7) Pb-Pb; 8)  $^{14}\text{C}$ - $^{14}\text{N}$ .

## Лабораторная работа №2.

Закрепление знаний о геохимических свойствах основных элементов и минералов, входящих в состав земной коры на основе таблиц 1-3.

**Таблица 1. Наиболее распространенные минералы земной коры**

Элемент	Весовые, %	Атомные, %	Ионный радиус, %	Объемные, %
O	46,6	62,55	1,4	93,77
Si	27,72	21,22	0,42	0,86
Al	8,13	6,47	0,51	0,47
Fe	5,00	1,92	0,74	0,43
Mg	2,09	1,84	0,66	0,29
Ca	3,63	1,94	0,99	1,03
Na	2,83	2,64	0,98	1,32
K	2,59	1,42	1,35	1,83

**Таблица №2. Наиболее распространенные минералы магматических горных пород**

Цвет	Минерал	Твердость	Спайность	Состав
Светлые	Кварц	7	Несовершенная	SiO <sub>2</sub>
Светлые	Калиевые полевые шпаты	6	Совершенная по 2-м направлениям	K(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )
Светлые	Натриевые полевые шпаты	6	Совершенная по 2-м направлениям	Na(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )
Светлые	Кальциевые полевые шпаты	6	Совершенная по 2-м направлениям	Ca(Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )
Светлые	Нефелин	6	Несовершенная	Na(AlSiO <sub>4</sub> )
Темные	Оливин	6,5	Несовершенная	(Mg,Fe) <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> )
Темные	Ортопироксены	5,5-6,5	Совершенная по 2-м направлениям	(Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )
Темные	Клинопироксены	5,5-6,5	Совершенная по 2-м направлениям	Ca(Mg,Fe,Al)(SiAl) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Темные	Амфиболы	5,5-6	Совершенная по 2-м	Ca <sub>2</sub> (Mg,Fe) <sub>5</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>

			направлениям	
Темные	Слюды (биотит)	2,5-3	Несовершенная	$K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$

**Таблица №3. Минеральный состав земной коры**

Минералы	%
Полевые шпаты, плагиоклазы (ортоклаз, олигоклаз, лабрадор)	43,1
Пироксены (гиперстен, авгит)	16,5
Кварц	11,9
Оливины	6,4
Амфиболы	5,1
Слюды (биотит, мусковит)	3,1
Глинистые минералы (каолинит, монтмориллонит, гидрослюды)	3
Карбонаты (кальцит, доломит, магнезит)	2,5
Рудные сульфиды и оксиды (пирит, халькопирит, сфалерит, галенит, гетит, гематит, магнетит, хромит)	1,5
Гранаты и прочие ортосиликаты (альмандин, эпидот)	1,3
Прочие	5,6

В процессе подготовки необходимо:

- 1) выделить аниогенные, катиогенные элементы, оценить зависимости кларка и ионного радиуса, кларка и заряда иона, кларка и атомного номера, заряда ядра и ионного радиуса, ионного радиуса и заряда иона (таблица №1);
- 2) записать формулы минералов в оксидной форме (таблица №2);
- 3) систематизировать минералы по содержанию  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , по содержанию кремнезема и глинозема (таблица №2);
- 4) оценить химический состав гранитов и базальтов на основе их минерального состава.

**Лабораторная работа 3 №.**

**Доклад «Геохимия одной из оболочек Земли» (гидросфера, атмосфера, литосфера, биосфера – на выбор).**