

В. В. ЩЕРБИНА

---

ОСНОВЫ  
ГЕОХИМИИ

---



Издательство «НЕДРА»  
Москва-1972

Щербина В. В. Основы геохимии. М., «Недра», 1972. 296 с.

В книге дана химическая интерпретация протекающих в земной коре процессов образования минералов, руд, горных пород, что позволяет глубже понять физико-химическую сущность описываемых явлений, условия переноса и отложения вещества, концентрации химических элементов с образованием месторождений полезных ископаемых. Химизм элементов рассмотрен с позиций строения их атомов и соотношений их размеров.

Такие разделы, как влияние давления на изоморфную смесимость, разделение изоморфных элементов, геохимия силикатных расплавов с точки зрения неодинаковой силы присутствующих в них кислот и оснований, перераспределение химических элементов в зоне гипергенеза, с такой полнотой освещены впервые. В книге в сжатом виде изложены формы переноса химических элементов и условия их накопления, роль окислительно-восстановительных процессов и комплексных соединений в переносе элементов в природных процессах и др.

Книга может быть полезной не только для геохимиков, но и для широкого круга геологов разных специальностей. Таблиц 49, иллюстраций 48, список литературы — 304 названия.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

За последние годы в геохимии отмечены крупные успехи, которые заключаются в развитии геохимических методов поисков полезных ископаемых. Методы опираются почти на все разделы геохимии и непосредственно удовлетворяют запросы практики. Именно с этой проблемой геохимии теснейшим образом связаны методы математической статистики, получившие в геохимических работах последнего времени очень широкое распространение.

За последние 10—15 лет в геохимию стали широко внедряться методы физико-химических и термодинамических расчетов, позволяющие точно количественно, а не качественно интерпретировать геохимические процессы. Одним из вопросов, опирающихся на эти расчеты, является распределение химических элементов между сосуществующими минералами переменного состава. Неоценимую услугу оказали эти расчеты изучению геохимии метаморфических процессов.

Большие успехи сделаны в области геохимии изотопов. Эти данные позволяют выяснить предысторию минералов и элементов, решать спорные вопросы генезиса и с большой точностью устанавливать абсолютный геологический возраст.

Очень многое достигнуто в области геохимии органического вещества. И в отечественной, и в зарубежной литературе этому посвящены обстоятельные монографии.

Основная задача этой книги — научить читателя понимать процессы образования минералов и горных пород, химически объяснить те внутренние причины, которые лежат в основе геохимических процессов, и не только ответить на вопрос **как** протекает тот или иной процесс, но и **почему** он протекает именно так, а не иначе. Для этого требуются знания электронного строения атома, объясняющие химические свойства элементов, данные кристаллохимии (размеры атомов, типы связи и т. д.) и термодинамики, а также сведения о количественном распростра-

нении химических элементов в земной коре («кларки» элементов) и в отдельных ее оболочках.

На основе этого рассматриваются химические процессы земной коры в последовательности их исторического развития, как эндогенные, так и экзогенные.

Большое количество монографий, посвященных метаморфизму, сделало нецелесообразным включение в книгу этого раздела. В равной степени это касается и геохимии отдельных элементов.

Обилие новых сведений по геохимии эндогенных и экзогенных процессов, скупо изложенных в этой книге, заставило от многого отказаться, чтобы не выходить за рамки определенного объема. В большинстве случаев пришлось отказаться от ссылок на первоисточники при упоминании температур плавления и кипения и тому подобных цифр, которые заимствовались из существующих справочников и монографий (В. Латимер, «Окислительные состояния элементов»; «Справочник по растворимостям»; Ежегодники Геофизической лаборатории Института Карнеги (США, Вашингтон), «Справочник термодинамических величин (для геологов)», составленный Г. Б. Наумовым, Б. Н. Рыженко, И. Л. Холаковским, а также и другие справочные издания).

Всем тем, кто оказал помощь своими замечаниями или советом, автор выражает глубокую благодарность.

# Часть I

## ОБЩАЯ

---

### Глава I

## ГЕОХИМИЯ, ЕЕ СОДЕРЖАНИЕ И ЗАДАЧИ, МЕТОДЫ И ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ

### 1. ГЕОХИМИЯ, ЕЕ СОДЕРЖАНИЕ И ЗАДАЧИ, ПОЛОЖЕНИЕ СРЕДИ ДРУГИХ СМЕЖНЫХ НАУК

Геохимия — наука, изучающая химические процессы земной коры — миграцию химических элементов, их концентрацию и рассеяние, химический состав Земли и ее оболочек, распространение, распределение и взаимные сочетания химических элементов в земной коре.

Геохимия изучает историю химических элементов в ходе геологических процессов, формы их переноса и нахождения в горных породах и минералах, поведение ионов в кристаллических решетках минералов и энергетiku геохимических процессов.

Изучая условия накопления химических элементов во всем многообразии геологических процессов, геохимия характеризует физико-химическую обстановку образования месторождений полезных ископаемых, тем самым указывает пути их отыскания. Геохимические методы поисков месторождений широко внедряются в практику геологопоисковых работ, облегчая и удешевляя их, и в соче-

тании с геофизическими методами позволяют отыскивать месторождения, не выходящие на дневную поверхность.

Для выявления благоприятных районов и участков поисков новых месторождений необходимо знать металлогенические особенности данной территории. Они выражаются в отклонении количественного соотношения химических элементов от средних значений для данных горных пород и в преобладании тех или иных характерных геохимических процессов, в результате которых образовались горные породы и месторождения района.

При технологическом освоении новых видов минерального сырья или руд месторождений нового типа геохимия оказывает большую помощь, указывая, в каких формах находятся элементы, подлежащие извлечению (самостоятельные ли минералы, изоморфные ли примеси и в каких минералах, в сорбированном ли состоянии и т. д.).

Владея разнообразными химическими и физическими методами исследования, используя данные физической химии, энергий кристалли-

ческих решеток и термодинамические расчеты, геохимия в состоянии решать сложные вопросы генезиса месторождений, особенно таких, которые образовались в результате накладывавшихся друг на друга резко различных геохимических процессов.

Геохимия — наука комплексная; она занимает промежуточное положение между науками геологическими (минералогия, петрология, литология, учение о месторождениях полезных ископаемых, гидрогеология и океанология) и химическими (неорганическая и физическая химия, химическая термодинамика, кристаллохимия, коллоидная химия).

Кроме того, геохимия в вопросах происхождения и состава нашей планеты соприкасается с астрономическими науками (космогония, метеоритика) с физическими науками (радиология, ядерная геология, геофизика) и с биологическими (биохимия, почвоведение и биология в ее разделах, касающихся биогеохимии).

## 2. МЕТОДЫ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В отличие от наук элементарных — химии, математики и других, обладающих специфическими методами исследований, геохимия, будучи наукой комплексной, в своих исследованиях широко применяет геолого-минералогические и химические методы исследования.

Из физических методов широко используется спектральный и рентгеноспектральный анализы, рентгеноструктурный анализ, электронография, радиометрия, изотопный анализ, спектрофотометрия, люминесценция, магнитохимические измерения величин магнитной восприимчи-

вости, эффект Мёссбауэра, электронный парамагнитный резонанс и т. д.

Из специфических методов геохимических поисков следует назвать металлометрию, позволяющую построить ореолы рассеяния элементов вокруг месторождения, как в рыхлых, так и в кристаллических породах, а также в водах, омывающих месторождения.

Геохимические наблюдения сосредоточиваются на изучении минералогической и химической зональности, на изучении «тесного парагенезиса» минералов, образовавшихся из общей физико-химической многокомпонентной системы, на изучении последовательности выделения минералов, на метасоматических замещениях одного минерала другим, позволяющих выяснить химическую сущность этого явления.

Широкое распространение приобретает экспериментальное воспроизводство природных процессов при синтезе минералов и при изучении процессов их дальнейшего изменения, замещения или разрушения. Этими методами удается подтвердить выведенные из наблюдений парагенезиса возможные формы переноса химических элементов в данном процессе, состав рудоотлагающих растворов и выяснить условия образования изучаемых минералов.

Из химических исследований помимо обычных методов анализа, включая полярографию, фотоколориметрию и т. д., очень большое значение в решении геохимических вопросов имеют определения величины рН (щелочности или кислотности среды) и величины  $E_h$  (окислительно-восстановительного потенциала). Все большее значение приобретают методы, применяемые в изучении химии комплексных соединений и коллоидно-химические методы.

Из термических методов исследования помимо термографии, дающей кривые обезвоживания, температуры диссоциации карбонатов, точки превращения, в последнее время приобретают распространение исследования температур гомогенизации газовой-жидких включений, температур декрепитации и т. д.

Большое количество перечисленных методов дает возможность решать любые многочисленные задачи, применяя сразу несколько различных методов, обеспечивающих их взаимную проверку.

### 3. ИСТОРИЯ ГЕОХИМИИ, ЕЕ СОСТОЯНИЕ И ПУТИ РАЗВИТИЯ

В. И. Вернадский называл геохимию «наукой 20-го столетия». Однако первые проблески геохимических идей были значительно раньше. Одним из ученых, с которым связана предыстория современной геохимии был Агрикола (Г. Бауэр) (1494—1555), оставивший многочисленные сочинения по рудным месторождениям, известным в то время.

М. В. Ломоносов (1711—1765) — гениальный русский ученый впервые высказал много интересных геохимических идей, справедливых и в наше время. М. В. Ломоносов был первым, кто пытался химическими процессами объяснить происхождение не только горных пород и минералов, но и вулканических извержений и землетрясения и даже магнетизм Земли. Он придавал большое значение и растворяющему действию воды, объясняя этим происхождение рудных жил, отмечая, что в жилах разного возраста встречаются разные рудные минералы, и впервые высказал мысль о последовательности выделения минералов. Ломоносов наблюдал разрушение гор-

ных пород и рудных жил, правильно объяснял слоистость осадочных горных пород, происхождение чернозема.

В 1757 г. он опубликовал «Слово о рождении металлов от трясения Земли», в 1763 г. «Первые основания металлургии или рудных тел», приложением к ним явилось «О слоях земных», в которых и сосредоточены его работы в области геологических наук.

Такую же связь минералогии с химией («Минералогия есть химия земной коры») мы встречаем и у выдающегося шведского химика Я. Берцелиуса (1779—1848), открывшего Se, Se, Th, Ta. Само слово «геохимия» впервые в 1838 г. было употреблено швейцарским химиком Х. Ф. Шёнбейном (1799—1868).

Д. И. Менделеев (1834—1907) не только открыл периодическую систему элементов, лежащую в основе геохимии, но занимался исследованиями изоморфизма, химии силикатных минералов, вопросами генезиса нефти и другими вопросами, имеющими отношение к геохимии.

Ф. У. Кларк (1847—1931) в своей обстоятельной монографии «Data of Geochemistry» (1908 г.) дал первые подсчеты среднего химического состава земной коры и первые данные по количественной геохимии.

Основоположниками современной геохимии являются из русских ученых В. И. Вернадский и А. Е. Ферман, а из зарубежных Ф. У. Кларк и В. М. Гольдшмидт. В изучении химических процессов земной коры большой вклад внесли И. Фогт (1858—1932), Н. Л. Боуэн (1887—1956) и П. Ниггли (1888—1953).

В. И. Вернадский (1863—1945) — глубокий мыслитель и естествоиспытатель. Он опубликовал новые данные по изоморфным рядам элементов

в зависимости от генезиса минералов. Он изучал историю минералов земной коры, их генезис и парагенетические ассоциации, исследовал распространение цезия, рубидия, вистмута, скандия, пиндия и других элементов. Он предложил детальнейшую химическую классификацию природных вод. В. И. Вернадский является основателем новой науки биогеохимии и создателем биогеохимической лаборатории и одним из основоположников радиогеологии. Его «Очерки геохимии» (1926, 1934) являются ценнейшим трудом по геохимии.

А. Е. Ферсман (1883—1945) является автором капитального четырехтомного труда «Геохимия» (1933; 1939); «Геохимические методы поисков» (1940), ценнейшей монографии «Пегматиты» (1931, 1940), многих трудов по геохимии процессов, по изоморфизму, им введено в науку понятие об энергетических константах ионов (1935 г.).

В работах по региональной геохимии («Геохимия России», «Монголо-Охотский пояс», «Геохимические проблемы союза») дадо много новых оригинальных идей. Ряд работ посвящен химическому составу Земли и земной коры, распространенности химических элементов и геохимии отдельных элементов.

В 1930 г. А. Е. Ферсманом был создан Геохимический институт АН СССР. Открытие и освоение месторождений Кольского полуострова принадлежит А. Е. Ферсману. Первый курс геохимии им прочитан в 1942 г.

Современником и другом А. Е. Ферсмана был крупнейший норвежский геохимик В. М. Гольдшмидт (1888—1947).

Им впервые экспериментально определены размеры атомов и ионов, на основе чего установлены кристаллохимические закономерности изо-

морфизма, впервые для выяснения парагенезиса минералов было применено правило фаз, введено понятие агпаитовых и плюмозитовых ассоциаций. В. М. Гольдшмидтом дана геохимическая классификация элементов на литофильные, халькофильные и др. и теория распределения элементов по оболочкам нашей планеты. Гольдшмидт со своими сотрудниками в 1930—1934 гг. в Геттингене (Германия) провел количественные спектрохимические определения Be, V, Sc, Ga, As, Se, Rb, Cs, Ge и Pt-металлов в минералах и горных породах различного происхождения.

В развитии геохимии в СССР большую роль сыграл Ф. Ю. Левинсон-Лессинг (1861—1939), являющийся автором химического направления в петрографии и в 1920 г. совместно с Д. С. Белянкиным, Б. М. Куплетским и Б. В. Залесским организовал геохимическое отделение на химическом факультете Ленинградского Политехнического института.

Много ценных геохимических идей имеется в трудах крупных советских ученых А. Н. Заварицкого и С. С. Смирнова.

А. П. Виноградов — организатор и директор Института геохимии и аналитической химии и возглавляющий кафедру геохимии в Московском университете, является учеником и продолжателем работ В. И. Вернадского. Он автор многих исследований и капитальных работ по биогеохимии, по редким и рассеянным элементам в почвах и по геохимии осадочных пород, по изучению изотопного состава свинца и легких элементов, по геохимии радиоактивных элементов, а также по изучению химического состава земной коры и мантии Земли, воды океана и космохимии.



Д. С. Корякинский внес много нового в изучение парагенезиса минералов с точки зрения правила фаз, изучены факторы минеральных равновесий, им разработано понятие фаций глубинности, и на физико-химической основе дана теория метасоматоза и понятие о подвижности химических компонентов.

К. А. Власов (1905—1964) известен своими работами по геохимии десилицированных пегматитов и по геохимии редких элементов. Им организован Институт минералогии и геохимии редких элементов.

В. И. Лебедев известен своими оригинальными исследованиями по изоморфизму, по геохимии силикатов и другим вопросам геохимии. Он автор большого труда «Основы энергетического анализа геохимических процессов» (1957 г.) и книги по орбитальным ионным радиусам.

А. А. Сауков (1902—1964) детально разработал геохимию ртути, занимался вопросами миграции химических элементов и общими вопросами геохимических поисков. Он является автором учебника по геохимии (1950 г., переиздан в 1966 г.).

Н. И. Хитаров автор многочисленных исследований по экспериментальному воспроизведению эндогенных геохимических процессов, и, в частности, по изучению геохимии растворов в надкритическом состоянии. Им наглядно показана роль воды в образовании расплавов гранитного состава.

В. С. Соболев широко осветил вопросы геохимии в работах по петрологии (и, в частности, основных пород) и в «Введение в минералогии силикатов», в работах по физико-химической интерпретации изоморфизма, по кристаллохимии двойных солей и их роли в петрологии и минералогии, по энергии решетки

и распределению ионов в минералах.

А. Ф. Капустинский (1906—1960) сформулировал второй принцип кристаллохимии и дал упрощенное уравнение для энергии кристаллической решетки, ввел новую константу «кристаллохимическую электротрицательность», исследовал термическую диссоциацию сульфидов и их произведения растворимости. Им дана новая концепция о состоянии вещества в центральных частях нашей планеты.

Из всех названных работ только частично исследования Ф. Ю. Левинсон-Лессинга, В. И. Вернадского и самые ранние работы А. Е. Ферсмана относятся к дореволюционному периоду, все же остальные выполнены и выполняются в СССР, где геохимия наряду с другими науками получила широкое развитие.

Из ведущих зарубежных геохимиков могут быть названы следующие.

Э. Садечки-Кардош (Венгрия) — автор большой обстоятельной книги «Геохимия» (на венгерском языке). Его работы посвящены разнообразным вопросам геохимии (преобладают работы по энергетике ионов, миграции элементов и петрогенезису). Л. Г. Аренс — автор работ по геохимии изотопов, логнормальной зависимости распространенности элементов, геохимии рубидия и таллия.

Э. Ингерсон (США) — организатор Международного Геохимического общества, автор работ по экспериментальным исследованиям, по геологическим термометрам, по геохимии нерадиогенных изотопов и многим другим вопросам. Б. Мейсон (США) — автор очень содержательной книги «Принципы геохимии» и исследователь метеоритов. Р. М. Гаррелс (США) известен термодина-

Основн!

мическими расчетами геохимических процессов. К. Г. Ведеполь (ФРГ) изучал распространенность элементов, геохимию Pb и Zn; автор двухтомного справочника по геохимии.

П. Бартон (США) изучал геохимию рудообразующих процессов на основе физико-химических констант; К. Б. Краускофф (США) — геохимию рудообразующих процессов, формы переноса и механизм миграции рудных элементов; Ф. Махачки (Австрия) кристаллохимию и общие вопросы геохимии; Т. В. Ф. Барт (Норвегия) — общую геохимию и геохимию горных пород и силикатных минералов.

Р. Молина Бербежер (Мексика) — автор работ в области геохимии подземных вод, геохимических методов поисков. Р. В. Бойл (Канада) изучал широкий круг вопросов по геохимии и геохимическим методам поисков. К. Ранкама и Т. Сахама (финские геохимики) — авторы большой монографии «Геохимия».

Основные направления в развитии современной геохимии: геохимические методы поисков, особенно не выходящих на поверхность месторождений; суммирование сведений по геохимии отдельных элементов; термодинамические расчеты геохимических процессов; изучение сущности геохимических процессов; применение изотопов в геохимии и геохимия ядерных превращений; формы переноса, условия концентрации и рассеяния химических элементов; биогеохимия; проблемы региональной геохимии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Вернадский В. И. История минералов земной коры. Т. I. вып. I. Петроград, НХТИ, 1923, стр. 5—14.

Вернадский В. И. Очерки геохимии, IV изд. Л., Горгеонефтеиздат, 1934, стр. 7—22.

Виноградов А. П. Геохимия за рубежом. Изв. АН СССР, сер. геол., № 7, 1961, 3—11.

Гордеев Д. И. М. В. Ломоносов — основоположник геологической науки. Изд. МГУ, 1953, стр. 28—36.

Крук Т. История учения о рудных месторождениях. М. — Л., ГОНТИ НКТП СССР 1938, стр. 1—115.

Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М., изд-во «Высшая школа», 1963.

Лебедев В. И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Изд. ЛГУ, 1957, 342 стр.

Лебедев В. И. Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. Изд. ЛГУ, 1969, 156 стр.

Левинсон - Лессинг Ф. Ю. Четыре корифея петрографии (Г. С. Вашингтон, Л. Дюнарк, Я. Седегерольм, И. Л. Фогт). Изв. АН СССР (7), ОМОН, № 3, 313—333, 1935.

Мейсон Б. Основы геохимии. М., изд-во «Недра», 1974.

Ферсман А. Е. Монголо-Охотский металлический пояс. «Поверхность и недра», т. 4. Изд. Геол. Ком., 1926, № 3.

Ферсман А. Е. Геохимические проблемы Союза. Л., изд. АН СССР, 1931, 39 стр.

Ферсман А. Е. Геохимия, т. 1. Л., Госхимиздат, 1933, т. 2, Л., Химтеоретиздат, 1934; Т. 3, Л., ГХТИ, 1937; Т. 4, Л., ГХТИ, 1939.

Ферсман А. Е. Пегматиты. Т. 1. Гранитные пегматиты. Л., изд. АН СССР, 1931; 3-е изд. М. — Л., изд. АН СССР, 1940<sub>1</sub>.

Ферсман А. Е. Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. М. — Л., изд. АН СССР, 1940<sub>2</sub>.

Щербина В. В. Современное состояние геохимии за рубежом. Изд. АН СССР, сер. геол., 1954, № 6.

Clarke F. W. Data of Geochemistry. I Edit. Washington, 1908, V Edit. US Geol. Surv. Bull. 770, Washington, 1924.

Ingerson E. The next decade in Geochemistry. Geochim et Cosmochim. Acta. 14 N 3, 186—203, 1958.

Szàdeczky-Kardoss E. Geokémia. Akad. Kiado, Budapest, 1955.

Tomkeieff S. I. Geochemistry in the USSR, I, 1948—1953. «Physics and chemistry of the Earth» 1, 235—284, London, Pergamon Press, 1956. II (1954—1956) «Physics and Chemistry of the Earth» 3, 349—413, London, Pergamon Press, 1956.

## СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗЕМНОГО ШАРА И ЗЕМНОЙ КОРЫ, ВКЛЮЧАЯ ГИДРОСФЕРУ И АТМОСФЕРУ

### 1. ФАКТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ, ЛЕЖАЩИЕ В ОСНОВЕ ТЕОРИИ ЗОНАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ ЗЕМНОГО ШАРА

В представлениях о строении и составе нашей планеты много спорного и гипотетического. Наиболее достоверными являются данные о составе гидросферы, атмосферы и особенно тропосферы (ее нижней оболочки) и о составе доступных нашему изучению верхних частей земной коры. Что касается более глубоких частей планеты, то гипотезы об их составе основываются на данных геофизики: сейсмологии, гравиметрии, геотермии, радиоактивности и магнитометрии.

Поэтому прежде чем рассматривать существующие представления, целесообразно привести имеющиеся фактические достоверные сведения.

*Размеры Земли (по Ф. Н. Красовскому  
(1940 г.)*

Средний радиус, вычисленный из объема Земли, км	6371,22
Полярный радиус, км . . .	6356,86
Экваториальный радиус, км	6378,24
Поверхность земного шара, км <sup>2</sup> . . . . .	510 · 10 <sup>6</sup>
Объем, км <sup>3</sup> . . . . .	1,083 320 · 10 <sup>12</sup>
Масса, т . . . . .	5,974 · 10 <sup>21</sup>
Средняя плотность Земли, г/см <sup>3</sup> . . . . .	5,517
Средняя плотность поверхностных пород Земли, г/см <sup>3</sup> . . . . .	2,73

Сопоставление последних двух цифр свидетельствует о существовании на глубине более плотного вещества, причем данные сейсмоло-

гии указывают на скачкообразное изменение плотностей, т. е. на скорлуповатое строение земного шара. Хотя объем гидросферы равен  $1,37 \times 10^9$  км<sup>3</sup>, что составляет всего лишь 1/800 общего объема планеты, или 1/4200 ее массы, роль гидросферы очень велика. Гидросфера, площадь которой  $361 \cdot 10^6$  км<sup>2</sup>, покрывает 70,78% поверхности всей планеты, при средней глубине океана 3792 м и максимальной 10 863 м (к югу от Марианских островов в Тихом Океане).

Масса гидросферы равна  $1,41 \times 10^{18}$  т (уд. вес 1,028 г/см<sup>3</sup>), причем 98,3% ее приходится на океаны и моря, несущие в себе  $5 \cdot 10^{16}$  т растворенных соединений. (Площадь современной суши составляет  $149 \times 10^6$  км<sup>2</sup>, или 29,22% поверхности планеты при средней высоте суши 825 м и наивысшей 8882 м — гора Джомолунгма в Гималаях).

Атмосфера (ее масса около  $5,15 \times 10^{15}$  т), как и вся планета, имеет слоистое строение. До высоты 10—12 км (а над экватором до 16—18 км) лежит тропосфера, содержащая в своем составе пары воды и углекислоту. Она составляет около 80% массы всей атмосферы.

Верхняя граница тропосферы — тропопауза отделяет тропосферу от стратосферы, простирающейся примерно до 80 км. В стратосфере нет паров воды, на высоте 15—60 км наблюдается небольшое количество озона (O<sub>3</sub>), энергично поглощающего ультрафиолетовое излучение солнца, выше 30—40 км температура воздуха от  $-(50-60)^\circ\text{C}$  значительно повышается, достигая  $+75^\circ\text{C}$  на

высоте 60 км, и затем к 80 км опускается снова до  $-75^{\circ}\text{C}$ .

Над стратосферой располагается ионосфера, содержащая повышенное количество ионов и свободных электронов, она простирается до высоты 1000—1300 км, и экзосфера, постепенно разрежающаяся в межпланетном пространстве.

Верхняя часть твердой части планеты представлена земной корой, мощность которой очень невелика: под океанами всего лишь 5—6 км, под континентами — около 35 км и под горными хребтами 60—70 км.

Данные о строении и эволюции земной коры приводятся ниже (Косминская, 1958).

Для земной коры и ее частей характерными величинами являются: скорость распространения упругих волн (в среднем 5—6 км/сек) и плотность ее частей (в среднем 2,7—2,9 г/см<sup>3</sup>).

	Скорость продольных волн, км/сек	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Верхний слой — осадочный . . . . .	3—5	1,8—2,5
Средний слой — гранитный . . . . .	5,5—6	2,5—2,7
Нижний слой — базальтовый . . . . .	6,4—7	2,7—2,9
Подкоровый слой	7,8—8,2	3,1—3,5

Под океанами гранитного слоя нет, имеются только базальты (известное из геологии явление изоस्ताзи).

На платформах толщина земной коры 25—35 км, а в горных районах 40—80 км, причем чем древнее складчатость, тем меньше мощность земной коры: докембрийская и каледонская складчатость 30—35 км; герцинская 38—42 км и альпийская 50—80 км.

Материал земной коры платформы полнее дифференцирован, чем ма-

териал земной коры складчатых областей. Мощность гранитного слоя больше в областях альпийской складчатости, чем в областях герцинской. Превращение прогиба в складчатую область сопровождается разрастанием гранитного слоя (как за счет поступления вещества из базальтового и подкорового слоя, так и за счет метаморфизма осадочных пород), а превращение складчатой области в платформу сопровождается уменьшением мощности земной коры и увеличением участия базальтового слоя. Масса земной коры около  $2 \cdot 10^{19}$  т, т. е. около 1/300 массы планеты, причем на долю литосферы приходится 93,06%, гидросферы 6,91% и атмосферы 0,03%.

Земная кора «разделом Мохорвичича» отделяется от «мантии», которая делится на верхнюю мантию (до 1200 км) и нижнюю мантию (до 2900 км). Ниже находится земное ядро, в свою очередь делящееся на жидкое внешнее ядро (до глубины 5120 км) и, видимо, твердое внутреннее ядро.

Верхняя мантия по мнению одних ученых состоит из базальтов, перекристаллизованных под влиянием динамометаморфизма в эклогиты, по мнению других — из перидотитов.

В верхней мантии возникают причины тектоноических явлений, землетрясений и вулканизма. Судя по скорости распространения сейсмических волн внутри верхней мантии, на глубине 200—400 км имеется размягченный слой.

Сторонники «подкорового источника» руд считают, что рудное вещество приносится из верхних частей мантии.

Согласно данным В. В. Белоусова, внешняя оболочка ядра жидкая. Это предположение основывается на уменьшении скорости сейсмических

волн, которая, возрастая с переходом в мантию с 6 до 8 км/сек, снова убывает и исчезают поперечные волны. Кроме того, основная часть магнитного поля Земли обусловлена движением заряженных частиц во внешней оболочке ядра, которая, следовательно, должна быть жидкой.

Увеличение плотностей вещества ( $г/см^3$ ) в Земле по данным Буллена (цитирую по В. Ф. Бончковскому) происходит следующим образом: на глубине 33 км плотность горных пород 3,32, на 100 км 3,38 и продолжает линейно возрастать до 400 км, составляя 3,63, на 500 км резко увеличивается до 3,89 и на 600 км — 4,13, на 700 км — 4,33, а с глубины 1200 км от 4,80 линейно медленно возрастает до 5,68 на глубине 2900 км, где с переходом к ядру (это так называемый Ольдгамовский разрыв) резко возрастает до 9,43, затем быстрее, чем в мантии, возрастает почти линейно: на 3600 км — 10,35, на 4000 км — 10,76, на 4800 км — 11,47, на 4980 км — 11,54, около 5120 км — скачкообразно возрастает до 14,2, выше 5120 км — 16,8 и в центре Земли (6370 км) составляет 17,2  $г/см^3$  (рис. 1).

На основе скорости хода волн землетрясений геофизики выделяют несколько зон (табл. 1).

Соответственно давление, которое в геохимических процессах играет большую роль, изменяется с глубиной следующим образом.

Глубина, км	800	1600
Давление, атм	296 100	592 200
Глубина, км	2400	3200
Давление, атм	1 085 700	1 677 900
Глубина, км	4000	6370
Давление, атм	2 260 100	3 059 700

Изменение плотностей и существование двух поверхностей раздела — границы Мохоровичича и еще более

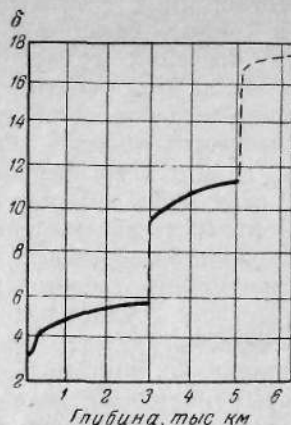


Рис. 1. Распределение плотности с глубиной внутри Земли (по В. Ф. Бончковскому)

отчетливой на глубине 2900 км — послужило основанием для предположений о различном составе этих оболочек Земли, а именно: земной коры (состоящей из гранитов с подстилающими их базальтами) из перidotитового или эклогитового вещества мантии и из металлического ядра.

В пользу металлического ядра говорило существование железных метеоритов, наряду с каменными ме-

Таблица 1  
ВЕРТИКАЛЬНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОТНОСТЕЙ ОБОЛОЧЕК ЗЕМЛИ

Зоны	Глубина, км	Плотность, $г/см^3$	Давление (мегабар)
A	0—33	3,32	0,01
B	33—410	3,64	0,14
C	410—1000	4,68	0,39
D'	1000—2700		
D''	2700—2900	5,69—9,4	1,37
E	2900—4980	11,5	3,17
F	4980—5120		
G	5120—6370	17,2	3,64

теоритами, средний состав которых близок к составу базальтов.

Модель строения земного шара в 1922 г. была предложена В. М. Гольдшмидтом. Он сравнил распределение вещества в Земле с распределением в металлургической печи при выплавке меди: снизу — металл (уд. вес около 8), над ним располагается слой штейна — расплавленного моносульфида железа, растворившего в себе сульфиды многих других металлов (уд. вес около 5), над штейном — силикатный шлак, над которым находятся металлургические газы. Соответственно этому строение глубин Земли по В. М. Гольдшмидту рисуется следующим образом:

	Глубина, км	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Силикатная земная кора . . . . .	до 60—120	2,73
Эклогитовая оболочка . . . . .	» 1200	3,6—4
Сульфидно-окисная оболочка » 2900		5—6
Железо-никелевое ядро . . . . .	» 6370	8—10

Представлению о сульфидной оболочке противоречит очень малая распространенность метеоритов сульфидного состава.

По Г. С. Вашингтону (1925) внутреннее строение Земли рисовалось следующим образом:

	Глубина, км	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Гранитная оболочка . . . . .	до 20	2,8
Базальтовая оболочка » 60		3,2
Перидотитовая оболочка » 1600		4,0
Ферроспорическая оболочка . . . . .	» 2300	5,8
Литоспорическая (металлическая) оболочка » 3000		8,0
Центральное ядро . . . . .	» 6371	10,0

Примечание. «Ферроспорическая» — оболочка спорадического металла и «литоспорическая» — оболочка спорадических силикатов.

А. Е. Ферсман присоединялся к концепции Г. С. Вашингтона. А. Ф. Капустинский предложил трехслойное деление Земли на перисферу до глубины 60—120 км, где господствуют обычные химические и физико-химические законы, интерсферу — от 60—120 до 2900 км («мантия»), которая характеризуется у элементов «вырождением» химических свойств, обусловленным тем, что из-за очень высоких давлений внешние электроны в атомах переходят на «до-страивающиеся» электронные оболочки атомов и на центрисферу — от 2900 до 6370 км, которая характеризуется «нулевым» химизмом. Под влиянием очень высоких давлений (порядка  $10^6$  атм и выше) происходит отрыв внешних электронов, размеры атомов уменьшаются, плотность соответственно увеличивается. Химическое взаимодействие между такими, если можно так выразиться, «инвалидными» атомами прекращается. Свободные электроны становятся обобществленными блуждающими электронами, обуславливающими металлические свойства; такая «металлизация» становится присущей и типичным неметаллическим элементам.

Выдвинув «четвертый принцип» термодинамики: «никакими давлениями нельзя сжать тело до нулевого объема», А. Ф. Капустинский показал, что при высоких давлениях, когда объем сжатого тела стремится к нулю, энтропия также стремится к нулю. А так как энтропия пропорциональна логарифму вероятности состояния и в то же время в пределе равна нулю, то вероятность равна единице (так как  $\log 1 = 0$ ), т. е. при высоких давлениях все вещества образуют «единообразную жидкость химически безразличных атомных ядер, погруженных в «плазму» обоб-

ществленных электронов, причем этот «универсальный металл» обладает и единой квазиметаллической структурой, единство которой и отвечает термодинамической вероятности, равной единице» (Капустинский, 1956).

По мере движения к центру Земли, согласно А. Ф. Капустинскому, теплоемкость падает, а теплопроводность растет (что также характерно для металлического состояния), поэтому достигнутая довольно высокая температура остается более или менее постоянной, т. е. внутри Земли должна существовать изотермическая зона.

Развитые А. Ф. Капустинским представления, основанные на данных термодинамики и на экспериментальном изучении изменения свойств веществ при сверхвысоких давлениях, проливают свет на возможное состояние вещества во внутренних частях Земли.

Необходимо, однако, подчеркнуть, что если при разрушении внешних электронных оболочек у элементов исчезают их химические свойства, то химическая индивидуальность атомов, определяемая зарядами их ядер, сохраняется. Следовательно, возможное преобладание в ядре Земли железа и никеля не отрицается тем положением, что при давлениях 1—3 млн. атм железо и никель лишены способности образовывать химические соединения.

Что касается теплового режима Земли, то он более или менее постоянен, хотя есть основания предполагать, что в протерозое тепловое излучение Земли было несколько больше современного.

Баланс тепла на Земле складывается из тепла получаемого от Солнца в среднем около 290 кал на 1 см<sup>2</sup>/сутки, а мощность всей солнечной радиации, поступающей на Землю, со-

ставляет  $4,3 \cdot 10^{15}$  кал/сек, или  $12 \times 10^{23}$  кал/год, что и определяет среднюю температуру поверхности Земли. Годовые колебания температуры не сказываются уже на глубине первых десятков метров от поверхности.

Потеря Землей теплоты согласно геотермическим измерениям составляет  $1,2 \cdot 10^{-6}$  кал/см<sup>2</sup> в 1 сек, или для всей планеты  $2 \cdot 10^{20}$  кал/год, т. е. в 6000 раз меньше теплоты, получаемой от солнца. Что же касается тепла, теряемого при вулканических извержениях, горячими источниками, разные авторы считают, что оно составляет 1/1000 или 1/350 от потери тепла, излучаемого Землей.

Г. В. Войткевич считает более правильным представление о волнообразном колебательном характере процесса потери тепла Землей в течение времени ее существования, причем максимумы выделения тепла проявляются во время усиленных тектонических движений в геосинклинальных зонах.

Величина  $2 \cdot 10^{20}$  кал/год складывается на 80% из выделения радиогенного тепла и на 20% из выделения космической теплоты, унаследованной Землей от расплавленного состояния.

Радиогенное тепло (Справочник по радиометрии, 1947), выделяемое различными радиоактивными элементами, выражается следующими цифрами (табл. 2, 3).

Количество тепла, выделяемого в год содержащимися в Земле  $U^{238}$ ,  $U^{235}$ , Th и K, составляет в настоящее время 40,96% количества тепла, выделявшегося 3 млрд. лет назад.

Согласно одной из теорий образования магмы, она произошла в результате расплавления под влиянием радиогенного тепла, выделявшегося в далекие геологические эпохи в  $2^{1/2}$

Таблица 2  
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСТУПЛЕНИЯ  
РАДИОГЕННОГО ТЕПЛА

Элемент	Период полураспада	Количество тепла, Мэв на атом	Выделяемое тепло, ккал/г в год
$^{238}\text{U}$	$4,50 \cdot 10^9$ лет	47,4	0,71
$^{235}\text{U}$	$0,71 \cdot 10^9$ лет	45,2	4,3
Природная смесь изотопов урана			0,73
$^{232}\text{Th}$	$13,9 \cdot 10^9$ лет	39,8	0,20
$^{40}\text{K}$	$1,3 \cdot 10^9$	0,71	0,22
Природная смесь изотопов калия			$27 \cdot 10^{-6}$
Rb	$60 \cdot 10^9$	0,044	$430 \cdot 10^{-6}$

Таблица 3  
ОБРАЗОВАНИЕ РАДИОГЕННОГО ТЕПЛА  
В ГРАНИТАХ РАДИОАКТИВНЫМИ  
ЭЛЕМЕНТАМИ В НАСТОЯЩЕЕ ВРЕМЯ  
И 3 МИЛИАРДА ЛЕТ ТОМУ НАЗАД  
(ЗА ГОД)

Радиоактивное ядро	Современное образование		Образование $3 \cdot 10^9$ лет назад	
	$10^{-6}$ ккал/г	% от общего U, Th и K	$10^{-6}$ ккал/г	% от общего U, Th и K
$^{92}\text{U}^{238}$	2,86	42,65	4,52	30,55
$^{92}\text{U}^{235}$	0,14	2,09	2,65	17,91
$^{90}\text{Th}^{232}$	2,74	40,86	3,18	21,49
$^{39}\text{K}^{40}$	0,92	13,71	4,40	29,73
$^{87}\text{Rb}^{87}$	0,04	0,60	0,041	0,28
$^{62}\text{Sm}^{147}$	0,006	0,09	0,006	0,04
	6,706	100,00	14,797	100,00

раза большем количестве, чем в настоящее время.

Выделяемая Землей теплота вычисляется из геотермического градиента (приращение температуры на каждые 100 м) углубления от зоны постоянной температуры, в среднем  $3^\circ\text{C}$  или геотермической ступени — иначе расстояния по вертикали при

углублении от зоны постоянной температуры, на котором температура повышается на  $1^\circ\text{C}$ . Величина геотермической ступени колеблется в очень большом интервале от 5 до 143 м, в среднем составляет 33 м. Геотермическая ступень выше под горными хребтами и вблизи океанов и, естественно, уменьшается в районах вулканов, а также вблизи угольных и нефтяных месторождений\*. Кроме того, увеличение температуры с глубиной меньше в породах с большей теплопроводностью (например в кварцитах) и больше в породах с низкой теплопроводностью (глинистые сланцы).

Однако если принять повышение температуры в  $33^\circ\text{C}$  на каждый километр, то мы получим несуразно высокие температуры для центральных частей планеты. Содержание радиоактивных элементов с глубиной, по мнению всех ученых, резко убывает, и на больших глубинах величина геотермического градиента очень невелика. По сводке И. Верховена (1958 г.), на глубине в 100 км температура около  $800-1000^\circ$ ; по данным Рикитаке (1952 г.), основанным на электропроводности, фазовый переход наблюдается на 400 км, а рост температуры с глубиной выражается такими цифрами:

Глубина, км . . . . . 100 200 300 500  
Температура,  $^\circ\text{C}$  . . . . . 900 1100 1200 1370

Глубина, км . . . . . 700 1000 1600  
Температура,  $^\circ\text{C}$  . . . . . 1570 1970 2900

Для глубины 2900 км большинством принимаются температуры от  $1500-2000^\circ$  до  $5000^\circ\text{C}$  и для центра планеты  $3900^\circ\text{C}$  или несколько ниже. Такими представляются температуры внутри нашей планеты.

\* Видимо, за счет тепла, выделяющегося при медленном окислении углеродистых соединений.



Эти данные позволяют судить об агрегатном состоянии вещества (с учетом повышения температуры с увеличением давления), о запасах тепла внутри нашей планеты; очень медленное повышение температуры в глубоких частях позволяет говорить об отсутствии там радиоактивных процессов, т. е. о практическом отсутствии радиоактивных элементов в этих частях планеты.

Наконец, состав и температура используются для космогенических гипотез.

«Жидкое» состояние внешнего ядра Земли, выявленное сейсмометрическими измерениями, объясняет магнетизм Земли с моментом диполя в  $8 \cdot 10^{25}$  электромагнитных единиц.

В связи с тем что Земля является постоянным излучателем тепла, для определения запасов тепла в Земле важно знать и ее возраст; возраст солнечной системы (и в том числе и Земли) определяется в  $5\frac{1}{2}$  миллиарда лет, а возраст самых древних горных пород Земли в  $3\frac{1}{2}$  миллиарда лет.

К. Паттерсон (Patterson, 1956) для момента, когда Земля обрела ее теперешнюю массу, дает  $4,55 \pm 0,07$  миллиарда лет.

## 2. СРЕДНИЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗЕМНОЙ КОРЫ, ГИДРОСФЕРЫ, АТМОСФЕРЫ И БИОСФЕРЫ МЕТОДЫ ПОДСЧЕТА КЛАРКОВ, ИЗМЕНЕНИЯ В ПРЕДСТАВЛЕНИИ О РАСПРОСТРАНЕННОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ И АНАЛИЗ ТАБЛИЦЫ КЛАРКОВ

Первая работа по определению среднего химического состава земной коры принадлежит американскому химику Ф. В. Кларку. В 1889 г. Кларк на основе 880 полных анали-

зов массивно-кристаллических горных пород вычислил для десяти химических элементов (O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti, P) их среднее содержание в земной коре. Он исходил из предположения, что число анализов тех или иных горных пород примерно соответствует их распространенности в природе и что 880 анализов — достаточно большое число, чтобы необычность состава одной или нескольких горных пород могла бы повлиять на получение правильных средних значений. В 1897 г., используя новые 680 анализов, он уточнил полученные цифры, а в 1908 г. опубликовал свою классическую работу «Data of Geochemistry». В 1924 г., когда Ф. В. Кларк совместно с Г. С. Вашингтоном опубликовал таблицу распространенности химических элементов, она была составлена уже на основании 5159 анализов, причем анализы были сгруппированы по географическому принципу. Распространенность элементов была пересчитана на 100% за вычетом воды и малых компонентов и в пересчете на окислы выразилась таким рядом цифр:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO
60,18	15,61	3,14	3,88	3,56
CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
5,17	3,91	3,19	1,06	0,30

И. Г. Л. Фогт дополнил исследование Ф. В. Кларка величинами концентраций для марганца, никеля, кобальта, меди, свинца и др. Беря соотношение Mn : Fe в различных горных породах и базируясь на цифре для железа, полученной Кларком, Фогт косвенным путем получил цифры для марганца и таким же образом для никеля и кобальта. Сложнее было дать их для меди, свинца и других элементов. Для

I am

этого были использованы количественные соотношения металлов в рудах, цифры мировой добычи металлов, естественно не отражающие истинного содержания этих элементов в земной коре. Уже в 1898 г. Фогт представил содержания в земной коре для 22 элементов и для 34 элементов дал только порядок цифр.

В 1909 г. В. И. Вернадский начал свои спектрохимические исследования по распространению Rb, Cs, Tl, In, Bi и др. В 1914—1915 гг. он опубликовал «Материалы по спектроскопии земной коры», а в 1922 и 1923 г. — таблицы содержаний химических элементов в работах: «Химические элементы и механизм земной коры» и «История минералов земной коры».

Позже в 1930—1935 гг. В. М. Гольдшмидтом и Петерсом были усовершенствованы методы количественного спектрального анализа и определены содержания в горных породах и минералах Be, B, Sc, Ga, Ge, As, Se, Rb, Cs, платиноидов и некоторых других элементов.

В. М. Гольдшмидт, сопоставив состав норвежских глин со средним составом земной коры, нашел между ними большое сходство. Им же были развиты идеи баланса элементов в геохимии и предложено новое направление — количественная геохимия.

В 1930—1934 гг. Вальтер и Ида Поддаки, изучая геохимию рения и платиновых металлов, произвели очень большое число количественных спектрохимических определений, позволивших им изменить представления о распространенности химических элементов и установить ряд закономерностей.

В 1923 г. А. Е. Ферсман для величины содержания химического эле-

мента в земной коре (а также в гидросфере) ввел название «кларк», быстро укоренившееся в науке. А. Е. Ферсман на основании своих работ 1923—1928 гг. дал таблицу кларков, которая была уточнена Г. Хевеши, В. М. Гольдшмидтом, Поддаки и др. Эти величины кларков и поныне сопоставляются с величинами кларков, даваемых другими учеными.

По мере накопления все новых и новых данных полных анализов горных пород стало очевидным, что обычные широко распространенные горные породы анализировались все реже, зато экзотические мало распространенные горные породы необычного состава анализировались особенно часто и, следовательно, методика Кларка становилась не точной.

В 1928 г. Г. Хевеши предложил анализировать содержание элементов в горных породах из стандартной смеси, приготовленной из горных пород разных частей земного шара, взятых пропорционально их распространенности. Так, Г. Хевеши дал величины кларков для Ti, Zr, Hf, Th, Pb, V, Nb, Ta, Pa.

С. П. Соловьев предложил наиболее точный метод определения кларков, используя площади распространения отдельных горных пород и средний состав горной породы, относящейся к данной площади. В 1952 г. в его книге «Распределение магматических горных пород в СССР» приведена для сопоставления «Таблица среднего состава магматических горных пород Европейской части СССР». Ее полезно привести здесь, чтобы показать, насколько сильно могут колебаться цифры и как важно учитывать площади распространения горных пород (таблица 4).

В 1950 г. таблица кларков была опубликована в книге К. Ранкама и Т. Г. Сахама «Геохимия». Несколько отличается от этих таблица реальных соотношений между распространенностями элементов Дж. Грина (1953 г.). Таблица с ничтожными уточнениями использована Б. Мейсоном в книге «Принципы геохимии» (II изд., 1958 г.).

Используя все имеющиеся цифры кларков и предположив, что земная кора состоит из одной части основных пород и двух частей кислых (это значительно менее точно, чем в подсчетах Соловьева), в 1956 г. А. П. Виноградов составил таблицу кларков. В 1962 г. она была несколько изменена.

В табл. 5 приведены величины кларков за последнее десятилетие по разным авторам и для сравнения — кларки по А. Е. Ферсману.

Хотя величины кларков иногда значительно расходятся, тем не менее они между собой близки и характеризуют общую закономерность распространения химических элементов в земной коре. Недостатки следующие: 1) неудовлетворительная балансированность элементов-катионов и связанного с ними кислорода и галогенов; 2) количественное соотношение элементов, реально наблюдаемое в природе, не всегда хорошо согласуется с тем, какое получается из приведенных в этой таблице цифр; 3) кларки не учитывают специфику состава пород геохимически слабоизученных территорий (Центральной Азии, отдельных территорий Африки, Гренландии и Антарктиды); 4) имеющиеся цифры, по мнению А. П. Виноградова (в устной беседе), относятся к составу горных пород суши и не охватывают собой горных пород дна океанов и морей, на долю которых приходится 71% поверх-

Таблица 4

СРЕДНИЙ СОСТАВ МАГМАТИЧЕСКИХ  
ГОРНЫХ ПОРОД ЕВРОПЕЙСКОЙ  
ЧАСТИ СССР

Компоненты	По Кларку и Ваппингтону, 1924 г.	По С. П. Со- ловьеву, 1952 г.
SiO <sub>2</sub>	54,22	63,65
TiO <sub>2</sub>	0,66	0,54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,30	14,47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,28	2,18
FeO	5,54	3,19
MnO	0,14	0,07
MgO	5,02	3,70
CaO	7,60	4,28
Na <sub>2</sub> O	2,99	3,51
K <sub>2</sub> O	1,92	2,84
H <sub>2</sub> O	1,17	1,47
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	0,10
Другие	0,09	—
	100,00	100,00

ности земного шара. Часть этой поверхности тоже когда-то была сушей.

Стремясь преодолеть эти неточности, А. Б. Ронов и А. А. Ярошевский в 1967 г. предприняли попытку вычислить химический состав земной коры по ее естественной границе — по разделу Мохоровичича, т. е. включая не только океаническую часть земной коры, но и подстилающие базальты, пользуясь методом, предложенным А. Польдервартом. Для этого А. Б. Ронов и А. А. Ярошевский разбили весь измеряемый объем на блоки по типам коры, измерили их площади, объемы и массы и произвели подсчеты соответственно средним составам суммируемых блоков. Весьма малая изученность химического состава глубин земной коры делает эти подсчеты несколько условными и не очень точными, но в настоящий момент это, пожалуй, наиболее полная и объективная оценка состава коры в целом.

## КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ (в г/т)

№ п/п	Элемент	А. П. Виноградов, 1962 г.	К. Г. Веденко, 1937 г.	Б. Мейсон, 1966 г.	Д. М. Шоу, 1964 г.	А. Е. Ферман, 1932 г.
1	H	—	700	1400	—	10 000
2	He	—	0,003	—	—	0,01
3	Li	32	30	20	29	50
4	Be	3,8	2	2,8	2	30
5	B	12	9	10	13	100
6	C	200	320	200	1000	3500
7	N	19	20	20	—	400
8	O	470 000	472 500	466 000	—	491 300
9	F	660	720	625	700	800
10	Ne	—	—	—	—	0,005
11	Na	25 000	24 500	28 300	22 000	24 000
12	Mg	18 700	13 900	20 900	31 000	23 500
13	Al	80 500	78 300	81 300	81 000	74 500
14	Si	295 000	305 400	277 200	258 000	260 000
15	P	930	810	1050	1000	1200
16	S	370	310	260	300	1000
17	Cl	170	320	130	200	2000
18	Ar	—	0,04	—	—	4
19	K	25 000	28 200	25 900	16 000	23 500
20	Ca	33 000	28 700	36 300	60 000	32 500
21	Sc	10	14	22	15	6
22	Ti	4500	4700	4400	10 000	6100
23	V	90	95	135	100	200
24	Cr	83	70	100	90	300
25	Mn	1000	690	950	1000	1000
26	Fe	46 500	35 400	50 000	65 000	42 000
27	Co	18	12	25	27	20
28	Ni	58	44	75	80	200
29	Cu	47	30	55	70	100
30	Zn	83	60	70	40	200
31	Ga	19	17	15	19	10
32	Ge	1,4	1,3	1,5	1,7	1
33	As	1,7	1,7	1,8	—	5
34	Se	0,05	0,09	0,05	—	0,8
35	Br	2,1	2,9	2,5	—	10
36	Kr	—	—	—	—	2 · 10 <sup>-4</sup>
37	Rb	150	120	90	120	80
38	Sr	340	290	375	450	350
39	Y	29	34	33	40	50
40	Zr	170	160	165	156	250
41	Nb	20	20	20	24	0,32
42	Mo	1,1	1	1,5	1	10
43	Tc	—	—	—	—	—
44	Ru	—	0,001	0,01	—	0,05
45	Rh	—	0,001	0,005	—	0,01
46	Pd	0,013	0,01	0,01	—	0,05
47	Ag	0,07	0,06	0,07	0,08	0,1
48	Cd	0,13	—	0,2	—	5
49	In	0,25	0,07	0,1	0,11	0,1
50	Sn	2,5	3	2	2	6
51	Sb	0,5	—	0,2	—	0,5
52	Te	0,001	0,002	0,01	—	0,01

№ п/п	Элемент	А. П. Виноградов, 1962 г.	К. Г. Вендголь, 1967 г.	Б. Мейсон, 1966 г.	Д. М. Шоу, 1964 г.	А. Е. Ферман, 1932 г.
53	J	0,4	—	0,5	—	1
54	Xe	—	—	—	—	$3 \cdot 10^{-5}$
55	Cs	3,7	2,7	3	40	5
56	Ba	650	590	425	250	500
57	La	49	44	30	20	6,5
58	Ce	70	75	60	40	29
59	Pr	9	7,6	8,2	—	4,5
60	Nd	37	30	28	30	17,5
61	Pm	—	—	—	—	—
62	Sm	8	8,6	6	—	7
63	Eu	1,3	1,4	1,2	—	0,2
64	Gd	8	8,8	5,4	—	7,5
65	Tb	1,9	1,4	0,9	—	1
66	Dy	5	6,1	3	—	7,5
67	Ho	1,7	1,8	1,2	—	1
68	Er	3,3	3,4	2,8	—	6,5
69	Tm	0,27	—	0,5	—	1
70	Yb	3,3	3,4	3,4	—	8
71	Lu	0,8	1,1	0,5	—	1,75
72	Hf	1	3	3	—	4
73	Ta	2,5	3,4	2	2,1	0,24
74	W	1,3	1,3	1,5	2	9
75	Re	0,0007	(0,001)	0,001	—	0,001
76	Os	—	(0,001)	0,005	—	0,05
77	Ir	—	(0,001)	0,001	—	0,01
78	Pt	—	(0,005)	0,01	—	0,05
79	Au	0,0043	0,004	0,004	—	0,05
80	Hg	0,083	0,08	0,08	—	1
81	Tl	1	1,3	0,5	1,3	0,1
82	Pb	16	15	13	15	16
83	Bi	0,009	0,2	0,2	—	0,1
90	Th	13	11	7,2	10	10
92	U	2,5	3,5	1,8	2,4	4

По этому же пути на протяжении последних десятилетий шел и С. П. Соловьев, который для подсчета среднего состава изверженных пород СССР измерял площади их распространения, причем для каждого конкретного массива по имеющимся для него химическим анализам выводил его средний состав и пропорционально площадям распространения пород вычислял средний состав интрузивных и эффузивных пород отдельных территорий и средний состав всех изверженных пород Урала, Кавказа и т. д. Эта очень трудоемкая

работа дает нам наиболее точные цифры среднего химического состава и именно таким путем могут быть получены наиболее точные цифры кларков (табл. 6).

Таблица 6  
КЛАРКИ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД  
ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ СССР  
(ВКЛЮЧАЯ УРАЛ И КАВКАЗ),  
ПО С. П. СОЛОВЬЕВУ

Номер, элемент	Кларки	
	вес, %	% от числа атомов
1H	0,16	3,27
8O	47,72	60,78
11Na	2,60	2,31

Продолжение табл. 6

Номер, элемент	Кларки	
	вес. %	% от числа атомов
12Mg	2,23	1,87
13Al	7,66	5,79
14Si	29,74	21,60
15P	0,04	0,02
19K	2,36	1,23
20Ca	3,06	1,50
22Ti	0,33	0,14
25Mn	0,06	0,02
26Fe	4,04	1,47
	100,0	100,0

В пересчете на окислы это составляет (в %):

SiO <sub>2</sub>	63,65	MgO	3,70
TiO <sub>2</sub>	0,54	CaO	4,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,47	Na <sub>2</sub> O	3,51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,18	K <sub>2</sub> O	2,84
FeO	3,19	H <sub>2</sub> O	1,47
MnO	0,07	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10

100,00

- Это отвечает числовым характеристикам:  $a = 11,6$ ;  $c = 3,8$ ;  $b = 12,5$ ;  $s = 72,1$ ;  $f^1 = 39,5$ ;  $m^1 = 49,7$ ;  $n = 65,4$
- $a$  — относительное число атомов щелочных металлов, входящих в алюмосиликаты;
- $c$  — относительное число атомов кальция, которые могут войти в алюмосиликаты, сочетаясь с алюминием;
- $b$  — относительное число всех остальных металлических атомов, за исключением кремния и титана, входящих в состав безглиноземистых силикатов;
- $s$  — относительное число атомов кремния;
- $f^1$  — удвоенное количество Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, сложенное с FeO+MnO, отнесенное к сумме окислов «b»;
- $m^1$  — количество MgO, отнесенное к сумме окислов «b»;
- $n$  — удвоенное количество Na<sub>2</sub>O по отношению к «a».

К. К. Турекян и К. Г. Веденполь (1961) приводят средние содержания химических элементов в главнейших типах горных пород земной коры (табл. 7).

И хотя средние составы изверженных и осадочных пород земной коры до границы Мохоровичича приведены по разным авторам, исходя из разных кларков, эти данные могут быть полезны (табл. 8).

Средний минеральный состав изверженных горных пород (в %) по Барту (1948) приведен ниже.

Кварц	12,4
Щелочные полевые шпаты (Or : Ab = 1)	31,0
Плагиоклазы	29,2
Оливин	2,6
Пироксен	12,0
Роговая обманка	1,7
Биотит	3,8
Мусковит	1,4
Рудные (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeTiO <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4,1
Нефелин	0,3
Апатит	0,6
Сфен	0,3
Хлорит и серпентин	0,6
Стекло	+
	100,0

Распределение окислов элементов по типам горных пород дано в табл. 9.

Минеральный состав (в %) осадочных пород по Корренсу следующий:

Кварц	30
Полевые шпаты	9
Мусковит	11
Биотит, глаукоцит	8
Парагонит	4
Каолинит, галлуазит	12
Монтмориллонит	5,5
Хлорит	2
Кальцит	6
Доломит	2,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,5
H <sub>2</sub> O	2
Включения	2,5

100,0

Кларки гидросферы благодаря выравниванию состава морских вод, течениям и круговороту воды в природе известны в настоящее время

Таблица 7

СРЕДНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЛАВНЕЙШИХ  
ТИПАХ ГОРНЫХ ПОРОД (в г/т)

Элемент	Ультра- основные	Базальти- ческие	Гранитные породы		Слениты
			богатые Са	бедные Са	
Изверженные породы					
Li	0, x	17	24	40	28
Be	0, x	1	2	3	1
B	3	5	9	10	9
C			Цифры не приводятся		
N	6	20	20	20	30
O			Цифры не приводятся		
F	100	400	520	850	1200
Na	4200	18 000	28 400	25 800	40 400
Mg	204 000	46 000	9400	1600	5800
Al	20 000	78 000	82 000	72 000	88 000
Si	205 000	230 000	314 000	347 000	291 000
P	220	1100	920	600	800
S	300	300	300	300	300
Cl	85	60	130	200	520
K	40	8300	25 200	42 000	48 000
Ca	25 000	76 000	25 300	5100	18 000
Sc	15	30	14	7	3
Ti	300	13 800	3400	1200	3500
V	40	250	88	44	30
Cr	1600	170	22	4,1	2
Mn	1620	1500	540	390	850
Fe	94 300	86 500	29 600	14 200	36 700
Co	150	48	7	1	1
Ni	2000	130	15	4,5	4
Cu	10	87	30	10	5
Zn	50	105	60	39	130
Ga	15	17	17	17	30
Ce	1,5	1,3	1,3	1,3	1
As	1	2	1,9	1,5	1,4
Se	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Br	1	3,6	4,5	1,3	2,7
Rb	0,2	30	110	170	110
Sr	1	465	440	100	200
Y	0, x	21	35	40	20
Zr	45	140	140	175	500
Nb	16	19	20	21	35
Mo	0,3	1,5	1,0	1,3	1,6
Pd	0,12	0,02	0,00x	0,00x	Цифра не приводится
Ag	0,06	0,11	0,051	0,037	0,0x
Cd	0, x	0,22	0,13	0,13	0,13
In	0,01	0,22	0,0x	0,26	0,0x
Sn	0,5	1,5	1,5	3	x
Sb	0,1	0,2	0,2	0,2	0, x
Te			Цифры не приводятся		
J	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Cs	0, x	1,1	2	4	0,6
La	0,4	330	420	840	1600
La	0, x	15	45	55	70

Элемент	Ультра- основные	Базальт- ческие	Гранитные породы		Сиеениты
			богатые Са	бедные Са	
Ce	0, x	48	81	92	161
Pr	0, x	4,6	7,7	8,8	15
Nd	0, x	20	33	37	65
Sm	0, x	5,3	8,8	10	18
Eu	0, x	0,8	1,4	1,6	2,8
Gd	0, x	5,3	8,8	10	18
Tb	0, x	0,8	1,4	1,6	2,8
Dy	0, x	3,8	6,3	7,2	13
Ho	0, x	1,1	1,8	2,0	3,5
Er	0, x	2,1	3,5	4,0	7,0
Tm	0, x	0,2	0,3	0,3	0,6
Yb	0, x	2,1	3,5	4,0	7,0
Lu	0, x	0,6	1,1	1,2	2,1
Hf	0,6	2,0	2,3	3,9	11
Ta	1,0	1,1	3,6	4,2	2,1
W	0,77	0,7	1,3	2,2	1,3
Au	0,006	0,004	0,004	0,004	0,00x
Hg	0,0x	0,09	0,08	0,08	0,0x
Tl	0,06	0,21	0,72	2,3	1,4
Pb	1	6	15	19	12
Bi	Нет данных	0,007	Нет данных	0,01	Нет данных
Th	0,004	4	8,5	17	13
U	0,001	1	3,0	3,0	3,0
Осадочные породы			Глубоководные осадки		
	Сланцы	Песчаники	Карбонаты	Карбонатные	Глины
Li	66	15	5	5	57
Be	3	0, x	0, x	0, x	2,6
B	100	35	20	55	230
F	740	270	330	540	1300
Na	9600	3300	400	20 000	40 000
Mg	15 000	7000	47 000	4000	21 000
Al	80 000	25 000	4200	20 000	84 000
Si	73 000	368 000	24 000	32 000	250 000
P	700	170	400	350	1500
S	2400	240	1200	1300	1300
Cl	180	10	150	21 000	21 000
K	26 600	10 700	2700	2900	25 000
Ca	22 100	39 100	302 300	312 400	29 000
Sc	13	1	1	2	19
Ti	4600	1500	400	770	4600
V	130	20	20	20	120
Cr	90	35	11	11	90
Mn	850	x0	1100	1000	6700
Fe	47 200	9800	3800	9000	65 000
Co	19	0,3	0,1	7	74
Ni	68	2	20	30	225
Cu	45	x	4	30	250
Zn	95	16	20	35	165
Ga	19	12	4	13	20
Ge	1,6	0,8	0,2	0,2	2
As	13	1	1	1	13
Se	0,6	0,05	0,08	0,17	0,17



Элемент	Ультра-основные	Базальти-ческие	Гранитные породы		Сyenиты
			богатые Са	бедные Са	
Br	4	1	6,2	70	70
Rb	140	60	3	10	110
Sr	300	20	610	2000	180
Y	26	40	30	42	90
Zr	160	220	19	20	150
Nb	11	0,0x	0,3	4,6	14
Mo	2,6	0,2	0,4	3	27
Ag	0,07	0,0x	0,0x	0,0x	0,11
Cd	0,3	0,0x	0,035	0,0x	0,42
In	0,1	0,0x	0,0x	0,0x	0,08
Sn	6,0	0, x	0, x	0, x	1,5
Sb	1,5	0,0x	0,2	0,15	1,0
Te			Цифры не приводятся		
J	2,2	1,7	1,2	0,05	0,05
Cs	5	0 x	0, x	0,4	6
Ba	580	x0	10	190	2300
Ga	92	30	x	10	115
Ce	59	92	11,5	35	345
Pr	5,6	8,8	1,1	3,3	33
Nd	24	37	4,7	14	140
Sm	6,4	10	1,3	3,8	38
Eu	1,0	1,6	0,2	0,6	6
Gd	6,4	10	1,3	3,8	38
Tb	1,0	1,6	0,2	0,6	6
Dy	4,6	7,2	0,9	2,7	27
Ho	1,2	2,0	0,3	0,8	7,5
Er	2,5	4,0	0,5	1,5	15
Tm	0,2	0,3	0,04	0,1	1,2
Yb	2,6	4,0	0,5	1,5	15
Lu	0,7	1,2	0,2	0,5	4,5
Hf	2,8	3,9	0,3	0,41	4,1
Ta	0,8	0,0x	0,0x	0,0x	0, x
W	1,8	1,6	0,6	0, x	x
Au	0,00x	0,00x	0,00x	0,00x	0,00x
Hg	0,4	0,03	0,04	0,0x	0, x
Tl	1,4	0,82	0,0x	0,16	0,8
Pb	20	7	9	9	80
Th	12	1,7	1,7	x	7
U	3,7	0,45	2,2	0, x	1,3

с большей точностью, чем кларки горных пород.

Ниже приведем содержание элементов (в убывающих количествах) в морской воде (в г/т) по данным Свердрупа, Виноградова и Гольдберга на 1965 г.

Mg — 1 350

S — 885

Ca — 400

K — 380

Br — 65

C — 28

Sr — 13; 8,0

B — 4,6

F — 1,3

N — 0,5

Cs — 0,0005

U — 0,002; 0,003

Co — 0,001 (другие данные 0,00002)

Mo — 0,001 (0,0005); 0,01

O — 857 000

H — 108 000

Cl — 19 000

Na — 10 500

Таблица 8  
СРЕДНИЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЧАСТЕЙ  
ЛИТОСФЕРЫ (в %)

Компоненты	Изверженные породы, по Кларку и Ва-шингтону (1924 г.)	Вся литосфера		Осадочные породы по Корренсу
		по Польдер-ваарту (1955 г.)	по Рополу и Яромеско-му (1967 г.)	
SiO <sub>2</sub>	59,12	55,2	59,3	55,64
TiO <sub>2</sub>	1,05	1,6	0,9	0,69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,34	15,3	15,9	14,44
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,08	2,8	2,5	6,87
FeO	3,80	5,8	4,5	—
MnO	0,12	0,2	0,1	0,12
MgO	3,49	5,2	4,0	2,93
CaO	5,08	8,8	7,2	4,69
Na <sub>2</sub> O	3,82	2,9	3,0	1,21
K <sub>2</sub> O	3,13	1,9	2,4	2,87
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,30	0,3	0,2	0,17
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1,15	—	—	5,54
CO <sub>2</sub>	0,10	—	—	3,86
S	0,05	—	—	0,32
C	—	—	—	0,65
Остальные	0,37	—	—	—
Сумма	100	100	100	100

Ti — 0,004

Ge — <0,001; 0,00006

Co — 0,001—0,00002  
V — 0,002  
Ga — 0,00003  
Th — 0,0004; 0,00005  
Ce — 0,0003  
Si — (0,02—4,0); 3,0  
Al — 0,01  
Pb — 0,12  
Li — 0,17  
J — 0,06  
P — (0,001—0,10)  
Zn — 0,05 (другие данные 0,005)  
Ba — 0,03  
Fe — 0,05 (другие данные 0,002—0,02); 0,01  
Cu — 0,003  
As — 0,003  
Pb — 0,00003  
Mn — 0,002  
Se — 0,004  
Ni — 0,002  
Sn — 0,0008  
Y — 0,0003  
Ga — 0,0003  
Ag — 0,00004  
Bi — 0,0002  
Cd — 0,00005  
Sc — 0,00004  
Hg — 0,00003  
Au — 0,000004  
Tl — 5 · 10<sup>-7</sup>  
Ra — 1 · 10<sup>-10</sup>

Состав солей, остающихся после испарения морской воды, выражается такими цифрами (в %): NaCl 77,7; MgCl<sub>2</sub> 10,9; MgSO<sub>4</sub> 4,7; CaSO<sub>4</sub> 3,6;

ХИМИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ ИЗВЕРЖЕННЫХ

Компоненты	Граниты всех периодов	Аляскит	Щелочно-земельный гранит	Слениты (включая пять щелочных типов)	Нордмаркит	Монзонит	Щелочно-земельные слениты всех типов	Граптоидрит
SiO <sub>2</sub>	70,18	76,47	69,21	60,19	64,36	56,12	58,65	65,01
TiO <sub>2</sub>	0,39	0,07	0,41	0,67	0,45	1,40	0,86	0,57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,47	13,03	14,41	16,28	16,81	16,96	16,38	15,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,57	1,04	1,98	2,74	1,08	2,93	3,65	1,7
FeO	1,78		1,67	3,28	2,71	4,01	3,09	2,65
MnO	0,12	0,01	0,12	0,14	0,15	0,16	0,15	0,07
MgO	0,88	0,06	1,15	2,49	0,72	3,27	3,06	1,91
CaO	1,99	0,45	2,19	4,30	1,55	6,50	4,45	4,42
Na <sub>2</sub> O	3,48	3,53	3,48	3,98	5,76	3,67	3,48	3,70
K <sub>2</sub> O	4,11	4,81	4,23	4,49	5,62	3,76	4,79	2,75
H <sub>2</sub> O	0,78	0,52	0,85	1,16	0,70	1,05	1,13	1,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,27	0,01	0,30	0,28	0,09	0,47	0,31	0,20

$K_2SO_4$  2,5;  $CaCO_3$  0,3;  $MgBr_2$  0,2; сумма 99,9. В основном это хлориды и сульфаты щелочных и щелочно-земельных элементов, выделяющиеся в осадок только в результате потери растворителя, т. е. испарения морской воды, и не реагирующие с карбонатными, глинистыми и гидроокисными осадками, отлагающимися на дне моря.

Средний состав атмосферы (табл. 10) приводится по Мейсону (1971 г.).

Ниже приводятся сведения о космической распространенности химических элементов (не в граммах на тонну, а по отношению к числу атомов кремния, приняв его равным 10 000).

Космическая распространенность химических элементов по Зюссу и Юри (1956 г.) приведена в табл. 11.

Таблица 10

СРЕДНИЙ СОСТАВ АТМОСФЕРЫ

Газ	Состав по объему частей на $10^6$	Состав по весу частей на $10^6$	Суммарная масса $10^{20}$ г
$N_2$	780 900	755 100	38,648
$O_2$	209 500	231 500	11,841
Ar	9 300	12 800	0,655

Продолжение табл. 10

Газ	Состав по объему частей на $10^6$	Состав по весу частей на $10^6$	Суммарная масса $10^{20}$ г
$CO_2$	300	460	0,0233
Ne	18	12,5	0,000636
He	5,2	0,72	0,000037
$CH_4$	1,5	0,9	0,000043
Kr	1	2,9	0,000146
$N_2O$	0,5	0,8	0,000040
$H_2$	0,5	0,03	0,000002
Xe	0,08	0,36	0,000018
$O_3$	0,4	0,6	0,000034

Таблица 11

КОСМИЧЕСКАЯ РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ

(число атомов на 10 000 атомов Si)

№ п/п	Элемент	Количество атомов	№ п/п	Элемент	Количество атомов
1	H	$4 \cdot 10^8$	42	Mo	0,02
2	He	$3,1 \cdot 10^7$	43	Tc	—
3	Li	1,0	44	Ru	0,015
4	Be	0,20	45	Rh	0,002
5	B	0,24	46	Pd	0,007
6	C	35 000	47	Ag	0,003
7	N	66 000	48	Cd	0,009
8	O	215 000	49	In	0,001

Таблица 9

ГОРНЫХ ПОРОД (В %) ПО ДЭЛИ (1933 г.)

Диориты		Габбро (вс)	Диабаз	Долерит	Нориты (безоливиновые)	Базальты (вс)	Дунит
кварцевые	бескварцевые						
58,90	56,77	48,24	50,48	49,94	50,39	49,06	40,49
0,76	0,84	0,97	1,45	1,57	1,13	1,36	0,02
16,47	16,67	17,88	15,34	14,50	16,06	15,70	0,86
2,89	3,16	3,16	3,84	3,74	2,43	5,38	2,84
4,04	4,40	5,95	7,78	8,01	7,86	6,37	5,54
0,12	0,13	0,13	0,20	0,33	0,17	0,31	0,16
3,57	4,17	7,51	5,79	6,93	8,37	6,17	46,32
6,14	6,74	10,99	8,94	9,71	9,20	8,95	0,70
3,46	3,39	2,55	3,07	2,65	2,61	3,11	0,10
2,11	2,12	0,89	0,97	0,97	0,79	1,52	0,04
1,27	1,36	1,45	1,89	1,28	0,79	1,62	2,88
0,27	0,25	0,28	0,25	0,37	0,20	0,45	0,05

Продолжение табл. 11

№ п/п	Эле- мент	Количе- ство атомов	№ п/п	Эле- мент	Количе- ство атомов
9	F	16	50	Sn	0,013
10	Ne	86 000	51	Sb	0,002
11	Na	440	52	Te	0,047
12	Mg	9 100	53	J	0,008
13	Al	950	54	Xe	0,040
14	Si	10 000	55	Cs	0,005
15	P	100	56	Ba	0,037
16	S	3 750	57	La	0,020
17	Cl	90	58	Ce	0,023
18	Ar	1 500	59	Pr	0,004
19	K	32	60	Nd	0,014
20	Ca	490	61	Pm	—
21	Sc	0,28	62	Sm	0,007
22	Ti	24	63	Eu	0,002
23	V	2,2	64	Gd	0,007
24	Cr	78	65	Tb	0,001
25	Mn	69	66	Dy	0,006
26	Fe	6000	67	Ho	0,001
27	Co	18	68	Er	0,003
28	Ni	270	69	Tm	0,0003
29	Cu	2,1	70	Yb	0,002
30	Zn	4,9	71	Lu	0,0005
31	Ga	0,11	72	Hf	0,004
32	Ge	0,51	73	Ta	0,0007
33	As	0,04	74	W	0,005
34	Se	0,68	75	Re	0,001
35	Br	0,13	76	Os	0,010
36	Kr	0,51	77	Ir	0,008
37	Rb	0,07	78	Pt	0,016
38	Sr	0,19	79	Au	0,001
39	Y	0,09	80	Hg	0,003
40	Zr	0,55	81	Tl	0,001
41	Nb	0,01	82	Pb	0,005
			83	Bi	0,001
			90	Th	0,0004
			92		0,0001

### 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ИЗОТОПОВ

Рассматривая таблицу распространности химических элементов в земной коре, можно сделать следующие выводы.

1. Содержание химических элементов в земной коре очень неодинаково, причем содержание кислорода в  $1,5 \cdot 10^{15}$  раз больше содержания

полония — одного из наименее распространенных элементов (рис. 2).

2. Наиболее распространенными являются элементы с небольшими порядковыми номерами (и соответственно малыми атомными весами). С увеличением порядкового номера распространенность убывает. Первые 26 элементов составляют 99,74% всей земной коры.

3. Очень легкие элементы — литий, бериллий, бор и отчасти углерод обладают очень малой распространенностью (в %): Li 0,0065; Be 0,00035; B 0,0003; C 0,0320. Это объясняется тем, что перечисленные элементы в космическую стадию послужили ядерным горючим. Из тяжелых элементов (атомный вес  $\geq 119$ ) повышенную распространенность имеют Ba, La, Ce, Nd, Gd, Pb.

4. Элементы с четными порядковыми номерами более распространены (86% по весу), чем с нечетными (14% по весу) (закон Оддо и Харкинса). Четные элементы обычно более распространены, чем их нечетные соседи. Это особенно хорошо проявлено в группе редкоземельных элементов. Однако на кривой кларков имеются исключения (порядковые номера в скобках): As (33) более распространен, чем Ge (32) и Se (34); Br (35) — чем Se (34) и Kr (36); Li (3) более распространен, чем He (2) и Be (4).

5. Согласно А. Е. Ферману, если сгруппировать все элементы по атомным весам  $4q$  (где  $q$  — целое число), то наиболее распространены четные элементы с величиной атомного веса, делящейся на 4. Наиболее характерны элементы ультраосновных магм, а именно Mg (24), Ca (40), Ti (48), Fe (56), а также O (8) и Si (28) (в скобках — атомные веса).

Следующая группа по распространенности — элементы гранитов и пег-

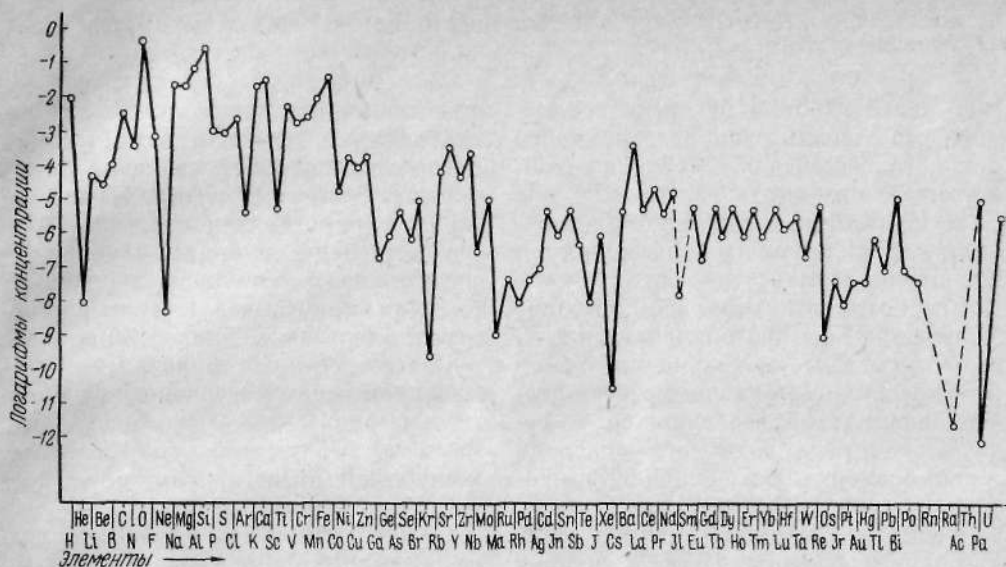


Рис. 2. Кривая содержания химических элементов в земной коре

матитов, величина атомного веса которых укладывается в формулу  $4q + 3$ ; Al (27), K (39), Na (23), F (19), Cl (35), Sn (119), Li (7), B (11) и др. В формулу  $4q + 2$  (согласно В. В. Щербине) входят преимущественно радиоактивные элементы U (238), Ra (226), Rn (222), Io\* (230), Po (210), а также N (14), Ru (102), Pd (106). Наименее распространены Be (9), Sc (45), Zn (65), Rb (85), Iг (193), атомный вес которых укладывается в формулу  $4q + 1$ . Их содержание в земной коре выражается такими цифрами (в %), по А. Е. Ферсману:

	по весу	по числу атомов
$4q$	86,19	74,70
$4q + 3$	12,74	7,98
$4q + 2$	0,05	0,05
$4q + 1$	0,02	0,02
Отдельно водород	1,00	17,25
	100,00	100,00

\* Изотоп тория (пониий).

6. Р. А. Зондером в 1930 г. была установлена периодичность наиболее распространенных элементов через 6 номеров: O, Si, Ca, Fe и соответственно их порядковые номера 8, 14, 20, 26.

Это частично подтверждает закон Оддо и Харкинса, а кроме того, отвечая «химической» периодичности 6, а не 8, обусловленной строением электронных оболочек, свидетельствует о ядерной периодичности.

7. В 1928 г. П. Ниггли в своей работе «Геохимия и ядро атома» отметил, что периоды максимумов распространенности в естественном ряду элементов наступают через 6 или через 12 элементов и что элементы, отличающиеся на 2 от указанных элементов, тоже являются более распространенными, т. е. это есть частный случай все того же закона Оддо и Харкинса.

Элементы . . . . .	O	C	Si	Mg	Ca	Ti	Fe	Ni	Zr	Sr	Sn	Cd	Ba	Ce	W	Hf	Pb	Hg	Th	U
Порядковые но- мера . . . . .	8	6	14	12	20	22	26	28	40	38	50	48	56	58	74	72	82	80	90	92

В своей работе Ниггли делает вывод, что степень распространенности каждого элемента обусловлена устойчивостью его ядра.

8. Некоторые аномально повышенные кларки элементов объясняются их предьсторией.

Так, относительно очень высокое содержание свинца объясняется тем, что он состоит не только из атомов «первозданного» свинца, но и из атомов свинца, образовавшихся в результате радиоактивного распада урана (свинец 206 и свинец 207) и тория (свинец 208).

Висмут, состоящий всего лишь из одного изотопа  $\text{Bi}^{209}$ , содержит также атомы висмута, образовавшиеся в результате радиоактивного распада америция — нептуния — франция — астатина — скелеты вымерших элементов. На это указывает более высокий кларк висмута ( $2 \times 10^{-5}\%$ ), чем стоящих в его ряду золота, ртути и полония. Значительно более высокое содержание аргона, чем других инертных газов, объясняется тем, что большая часть аргона произошла за счет «K-захвата» при радиоактивном распаде  $\text{K}^{40}$ , тогда как за счет  $\beta$ -распада  $\text{K}^{40}$  образовался кальций, присоединившийся к уже существовавшему кальцию. То же самое можно сказать и о  $\text{Sr}^{87}$ , образовавшемся при  $\beta$ -распаде  $\text{Rb}^{87}$ .

9. Поскольку распространенность элементов обусловлена устойчивостью атомных ядер, она не зависит от их химических свойств.

В заключение следует отметить, что в силу различной способности химических элементов к концентрации и рассеянию, к вхождению в виде изоморфной примеси в кристаллические решетки минералов более рас-

пространенных элементов — представления о «частоте» или редкости того или иного элемента явно не отвечают реальным цифрам. Так, ванадий распространен в 2 раза больше, чем медь; рубидий — во много раз больше, чем свинец; содержание скандия такое же, как мышьяка, а галлия такое же, как свинца.

Соответственным образом, с применением новых усовершенствованных методов анализа и в результате изучения геохимии редких элементов изменились представления об их распространенности.

Особенно ярким примером является германий. Впервые в 1898 г. И. Г. Л. Фогт принял его распространенность равной  $n \cdot 10^{-10}\%$ , в 1924 г. Кларк и Вашингтон оценивали ее в  $n \cdot 10^{-9}$ , а в настоящее время кларк германия принимается в  $2 \cdot 10^{-4}\%$ , т. е., грубо говоря, в миллион раз выше, чем в 1898 г.

#### 4. ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ КЛАРКОВ

Величины кларков представляют собой не только познавательный интерес, но имеют и большое практическое значение. Основная цель геохимии — выявление условий концентрации и рассеяния химических элементов.

Что же является в самом общем случае критерием повышенных или пониженных содержаний элементов? Такой величиной служит кларк, но нужно оговориться, что когда речь идет о конкретных минеральных ассоциациях или горных породах, то приходится пользоваться не величиной кларка, характеризующей среднее содержание элемента в земной

коре в целом, а средним содержанием для данных пород. Например, даже в очень железистых пироксенитах содержание магния бывает значительно выше его кларка, хотя по отношению к среднему содержанию магния в пироксенитах оно ниже.

Величины кларков являются этапом для выяснения особенностей той или иной геохимической провинции, ее металлогении. Так, для северо-восточной части Киргизии характерно преобладание лейкократовых графитоидных пород над магнезиально-железистыми. Поэтому в регионе понижено количество не только магния и железа, но и ассоциирующих с ними хрома, титана, платиноидов и даже цинка, присутствующего в виде изоморфной смеси в магнезиальных силикатах. Соответственно свинец преобладает над цинком в полиметаллических месторождениях, хотя обычно цинка больше, чем свинца.

Величины кларков позволяют вывести среднее соотношение между геохимически сходными или геохимически связанными элементами, например  $\frac{V}{Fe}$  или  $\frac{Sc}{Fe}$ ,  $\frac{Ni}{Co}$  или  $\frac{Se}{S}$  и  $\frac{Te}{Se}$  (для сульфидов эти соотношения бывают много важнее, чем абсолютные содержания селена и теллура). Отклонения отношений от средней нормы у таких трудно разделяемых элементов, как плеяда редкоземельных элементов, цирконий и гафний, ниобий и тантал, калий и рубидий, служат часто ценным геохимическим критерием, характеризующим прошедшие геохимические процессы.

Так, А. П. Виноградовым в 1944 г. было предложено хлор-бромное отношение для выяснения происхождения подземных вод. В. В. Щербиной рассмотрено геохимическое значение

серебро-золотого отношения. Если торий-урановое отношение обычно 3,3—3,5 (по разным авторам), то с горными породами, где это отношение ниже 2, а часто 0,7, бывает связано существенно урановое оруденение, при отношении 2,5—4 — урановое и ториевое и выше 5 и до 8 и 10 — существенно ториевое (монацит, торит, ферриторит), без существенной урановой милерализации. Очень важны кларки олова для выявления оловоносных графитов, с которыми бывает связано оловянное оруденение, а между тем именно кларк олова за последние 30 лет претерпевал огромные изменения.

А. Е. Фермап в 1934 г. (по состоянию копидий на то время) привел очень интересную таблицу, где даны коэффициенты концентрации по отношению к кларку, отвечающие содержаниям элементов в эксплуатируемых рудах. Приведем в порядке увеличения коэффициентов некоторые из этих цифр.

Si — 1,8	Mn — 400
Al — 3,76	Zn — 400
K — 5,25	B — 400
Fe — 10,8	Cu — 550
Ca — 12,2	Ba — 560
Na — 15,3	Cr — 1450
V — 66	Sn — 2400
Ti — 74	Pb — 7000
P — 84	Ag — 10 000
Cl — 280	Au — 10 000
S — 284	Hg — 81 300
F — 390	Bi — 1 300 000

И хотя в настоящее время с развитием техники кондиции резко изменились, эти цифры остаются интересными.

Последнее замечание относится к запасам элементов в месторождениях. Эта величина обычно составляет совершенно ничтожную долю по отношению к запасам элемента, содержащегося в земной коре.

Только 1 км<sup>3</sup> горной породы, весящий 3 млрд. т, содержит 200 млн. т алюминия, 150 млн. т железа, 550 000 т ванадия, 1 1000 т урана, 3700 т селена, 140 т золота.

### 5. ГЕОХИМИЧЕСКИЙ БАЛАНС ЭЛЕМЕНТОВ И ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ГЕОХИМИИ

Понятия баланса элементов и количественной геохимии введены в 1933 г. В. М. Гольдшмидтом. Им было подсчитано, что за время существования нашей планеты с каждого квадратного сантиметра ее поверхности в результате выветривания и разрушения смыто в среднем 160 кг первичных горных пород, которые в результате гидратации, окисления и карбонатизации дали в среднем на каждый квадратный сантиметр поверхности 169,6 кг осадочных горных пород. Эти породы, по В. М. Гольдшмидту, состоят из 155 кг сланцев и песчаников, 10,2 кг известняков и 4,4 кг доломитов. На тот же квадратный сантиметр, по Гольдшмидту, приходится: морской воды 268,5 пресной воды 0,1, материкового льда 4,5, водяных паров 0,003 кг.

Зная (из величин кларков) количества элементов, вынесенных из 160 кг первичных пород и их содержание в осадочных породах и в морской воде (с учетом их масс), можно провести количественные подсчеты баланса элементов и одновременно выяснить законы их распределения между морской водой и осадочной породой (табл. 12).

Данные Ранкама и Сахама (1952) по некоторым другим элементам приведены в табл. 13.

Просмотр цифр этой таблицы позволяет сделать некоторые выводы.

1. Бор, сера и особенно бром и хлор находятся в морской воде в ко-

Т а б л и ц а 12  
БАЛАНС НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
В МОРСКОЙ ВОДЕ  
ПО В. М. ГОЛЬДШМИДТУ (1933)  
(приход и остаток указаны на 1 кг  
морской воды)

Элементы	Приход, г	Остаток, г	Процент сохранения в морской воде
I. Литофильные катионы			
Na	16,8	10,7	66
K	15,0	0,37	2,5
Li	0,039	0,00011	0,2
Rb	0,200	0,0002	0,1
Cs	0,006	2·10 <sup>-6</sup>	0,03
Mg	12,6	1,3	10
Sr	0,25	0,01	4
Ca	21,6	0,42	2
Ba	0,0234	5·10 <sup>-5</sup>	0,02
Al	52,6	6·10 <sup>-4</sup>	0,0012
Sc	0,003	4·10 <sup>-9</sup>	0,0013
Y	0,019	3·10 <sup>-7</sup>	0,0016
La	0,011	3·10 <sup>-7</sup>	0,003
Ce	0,026	4·10 <sup>-7</sup>	0,0015
Si	160	0,001	0,0006
II. Анионообразователи			
B	0,0024	0,006	260
Cl	0,29	19,3	670
S	0,3	0,88	290
J	1,8·10 <sup>-4</sup>	5·10 <sup>-5</sup>	28
F	0,15	0,001	0,7
P	0,47	6·10 <sup>-5</sup>	0,013
III. Тяжелые металлы и металлоиды			
V	60	0,3	0,0006
Mn	560	4	0,0007
Fe	31 000	60	0,0002
Ni	60	0,07	0,0001
Mo	9	0,7	0,008
Zn	24	7	0,03
Hg	0,3	0,03	0,01
Ag	0,06	0,3	0,5
Cu	60	10	0,017
Se	0,4	4	1
As (в осадочных)	3	20	0,7

Примечание. Более полная таблица с новыми и измененными цифрами дана в работе Ранкама и Сахама (1952).



личествах, во много раз превышающих количества этих элементов, принесенных в морскую воду из разрушенных первичных пород. Это объясняется тем, что эти элементы приносились в морскую воду из газов вулканических извержений.

2. Из щелочных металлов только натрий почти не сорбируется осадочными породами и накапливается в морской воде. Сорбируемость глинами других щелочных металлов возрастает в ряду  $K < Li < Rb < Cs$  и в такой же последовательности убывает их сохранность в морской воде.

3. Стронций в 2 раза (по Ранкама и Сахама в 4 раза) больше, чем кальций, проявляет склонность к сохранению в морской воде, уступая (из других щелочноземельных металлов) лишь магнию.

4. Высоковалентные катионы и халькофильные элементы проявляют очень слабую способность удерживаться в морской воде и почти полностью выпадают в осадки. Лучше других удерживаются в морской воде селен, мышьяк, серебро, золото и висмут.

Баланс радиоактивных элементов приведен в табл. 14.

Если в горных породах наблюдается количественное соотношение

$$\text{Th} : \text{U} : \text{Ra} = 3,3 : 1 : \frac{1}{3\,000\,000}$$

то в морской воде оно составляет

$$\text{Th} : \text{U} : \text{Ra} = 0,2 : 1 : \frac{1}{20\,000\,000},$$

т. е. U : Ra равновесие в 7 раз сдвинуто в пользу урана.

Небезынтересно привести некоторые данные по круговороту веществ в природе и в частности по таким веществам, как вода и углерод.

По грубо приближенным подсчетам метеорологов массы пресных вод на земле выражаются такими цифрами (в км<sup>3</sup>): полярный лед 3 500 000

Таблица 13

ПРИВНОС И СОДЕРЖАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ  
В МОРСКОЙ ВОДЕ

Элемент	Суммарный привнос в морскую воду, г/т	Содержание в морской воде, г/т	Процент содержания от привнесенного
I. Литофильные катионы			
Na *	16 980	10 561	62
Sr *	180	13	7,2
II. Антропообразователи			
C	192	28	14,6
F *	540	1,4	0,3
Cl *	188,4	18 980	10 074
Br	0,972	65	6 687
III. Тяжелые и редкие металлы			
V *	90	0,0003	0,0003
Mn *	600	0,01	0,002
Fe *	30 000	0,02	0,00007
Co	13,8	0,0001	0,0007
Ni *	48	0,0005	0,001
Ga	9	0,0005	0,006
Sn	24	0,003	0,01
Au	0,003	$8 \cdot 10^{-6}$	0,3
Pb	9,6	0,005	0,05
Bi	0,12	0,0002	0,2

\* Измененные значения содержаний, по Гольдшмидту.

Таблица 14

БАЛАНС РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	Привнесено в море, г/кг	Сохранность в воде, г/кг	Процент удержившегося в морской воде
U	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$	0,08
Ra	$7,2 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-13}$	0,014
Th	$8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-7}$	0,005

(много меньше вышеприведенной цифры В. М. Гольдшмидта), озера 250 000, реки 50 000, болота 6000, снега на поверхности земли 250. Всего 3 806 250 км<sup>3</sup>.

## ВОДНЫЙ БАЛАНС ЗЕМЛИ

Миграция водных масс	Объем, тыс. км <sup>3</sup>	С площади, млн. км <sup>2</sup>	Высота слоя, мм	Процент массы воды
Испарение с поверхности				
океанов . . . . .	449	361	1247	88
суши . . . . .	62	149	416	12
с поверхности всей планеты . .	511	510	1002	100
Осадки на поверхности				
океанов . . . . .	412	361	1144	81
суши . . . . .	99	149	664	19
на поверхности всей планеты . .	511	510	1002	100
Ежегодный сток с суши . . . . .	37	149	248	7

Ежегодный круговорот воды приведен в табл. 15.

В атмосфере находится 12 300 км<sup>3</sup> воды, или  $\frac{1}{42}$  годового количества осадков, или  $\frac{1}{300}$  часть общего количества пресных вод земли. Баланс углерода в пересчете на CO<sub>2</sub>, по данным В. М. Гольдшмидта (1933), выражается следующими цифрами граммов, отнесенными на 1 см<sup>2</sup> земной поверхности.

В карбонатах осадочных пород	{ 6562 г CO <sub>2</sub> 1790 г С
В виде угля, битумов, углерода биосферы и гумуса	{ 670—3100 г CO <sub>2</sub> 183—846 г С
В атмосфере	{ 0,4 г CO <sub>2</sub> 0,41 г С
В морской воде	{ 20 г CO <sub>2</sub> 5,46 г С
Всего 7300—9700 г/см <sup>2</sup>	

Приводя данные мировой добычи угля 1380 млн. т и нефти 187 млн. т (на 1929 г.), В. М. Гольдшмидт подсчитал, что при их сжигании должно было получиться 4,2 млрд. т углекислоты. Сюда еще следует прибавить

углекислоту от сжигания дров и торфа. Это много больше годового поступления ювенильной CO<sub>2</sub>.

При таких масштабах сжигания горючего, по данным Гольдшмидта, количество углекислоты в атмосфере Земли через 300 лет должно было бы удвоиться, если бы не растворяющая способность морской воды, поглощающая большие количества углекислоты.

А. П. Виноградов (1953) приводит отличные от вышеприведенных цифры распределения углерода по объектам, в г/см<sup>2</sup> поверхности Земли

Животные . . . . .	0,0015
Растения . . . . .	0,1
Атмосфера . . . . .	0,425
Океан . . . . .	7,5
Базальты . . . . .	33,0
Гранитоиды . . . . .	567
Уголь, нефть и др. каустобиолиты . . . . .	663
Кристаллические сланцы . . . . .	2000
Карбонаты . . . . .	2500

Почти все цифры несколько выше цифр Гольдшмидта, очень интересны и важны цифры по биосфере, массу которой В. И. Вернадский (1934 г.) и А. П. Виноградов (1953) принимают 5·10<sup>14</sup> т.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Виноградов А. П. Геохимия рассеянных элементов морской воды. «Успехи химии», 13, № 1, 1944<sub>1</sub>.

Виноградов А. П. О хлор-бромном коэффициенте подземных вод. Докл. АН СССР, 44, № 2, 1944<sub>2</sub>.

Виноградов А. П. Круговорот веществ. БСЭ, 2-е изд. Т. 23, 1953, стр. 501.

Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры. «Геохимия», 1962, № 7.

Гольдшмидт В. М. Основы количественной геохимии (пер. Е. С. Кронмана). «Успехи химии», 3, 1934, № 3.

Капустинский А. Ф. Геосферы и химические свойства атомов. «Геохимия», 1956, № 1.

Косминская И. П. Строеие земной коры по сейсмическим данным. Бюлл. МОИП, 33 (4), 1958.

Полдверт А. Химия земной коры. Сб. «Земная кора». М., Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 130—157.

Ронов А. Б., Ярошевский А. А. Химическое строение земной коры. «Геохимия», 1967, № 11.

Ферман А. Е. Об одной закономерности распределения химических элементов в земной коре. Докл. Рос. АН.

сер. А, 1923, январь — июнь, стр. 23—26.

Щербина В. В. Геохимия редких элементов. Вып. I. Геохимия урана. М., Гостеолиздат, 1946.

Щербина В. В. О геохимическом значении количественного отношения Ag/Au. «Геохимия», 1956, № 3.

Barth T. F. W. Recent contributions to the granite problem. Journ. Geol., 56, 235—240, 1948.

Goldschmidt V. M. Grundlagen der quantitativen Geochemie. Fortschr. Miner. Krist. Petrogr., 17, 112, 1933.

Niggli P. Geochemie und Konstitution der Atomkerne. Fennia, 1928, I, 1—12.

Patterson C. Age of meteorites and the Earth. Geochim. et Cosmochim. Acta, 10, N 4, 1956.

Rankama K., Sahama Th. G. Geochemistry. II Edit., Chicago, 1952.

Sonder R. A. Über die Häufigkeitszahlen der Elemente und die Existenz eines neuen periodischen System. Zs. anorg. Chem. 192, N 3, 1930.

Turekian K. K., Wedepohl K. H. Distribution of the Elements in some major units of the Earth's Crust. Geol. Soc. Amer. Bull., 72, 175—192, 1961.

Washington H. S. Chemical composition of the Earth. Amer. J. Sci., (5), 1925, № 9, 351—378.

## Глава III

### ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ

#### 1. ЗНАЧЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ДЛЯ РЕШЕНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ВОПРОСОВ

Значение изотопного состава химических элементов позволяет решать следующие геохимические задачи.

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

2. Выяснение генезиса месторожде-

ний спорного с точки зрения геологических наблюдений.

Ярким примером служат залежи свинцовых руд (галенита) в известняках, которые могут трактоваться и как осадочные, и как низкотемпературные гидротермальные (телетермальные). Изотопный состав свинца может служить надежным критерием их генезиса.

3. Определение температур образования минералов. Изотопный состав кислорода карбоната белемнитов позволяет установить температуры того моря мелового периода, в отложениях которого они сохранились.

Кроме того, в последнее время много делается для определения температур гидротермальных растворов, отлагавших кварц, карбонатные и сульфидные минералы, по изотопному составу кислорода или серы этих минералов.

4. Определение абсолютного геологического возраста. Это задача не геохимическая, а геологическая. Но поскольку она решается по соотношению количеств взаимосвязанных элементов (урано-свинцовый, калий-аргоновый, рубидий-стронциевый и т. д. методы) или по соотношению изотопов свинца, проблема определения абсолютного геологического возраста нашла свое место в кругу проблем геохимии.

5. Изучение механизма химических реакций минералообразования и других природных процессов.

Так, А. П. Виноградовым и Е. И. Донцовой показано, что гидрат закиси железа окисляется до гидрата окиси не за счет свободного кислорода воздуха, а за счет гидроксила воды, содержащего более легкий кислород. Точно также, используя соотношения изотопов кислорода, А. П. Виноградовым, и Е. А. Бойченко было показано, что механизм фотосинтеза протекает иначе, чем это принималось учеными. В процессе фотосинтеза растениями выделяется кислород воды, а не углекислоты; более тяжелый кислород углекислоты остается в тканях растений.

Вышеприведенные области применения изотопных отношений показывают, какое большое значение для геохимии имеют исследования изотопного состава. Большое число исследований было посвящено колебанию изотопных соотношений между изотопами углерода  $C^{12} : C^{13}$  и изотопами серы  $S^{32} : S^{34}$ . Эти исследова-

ния показали возможность использования данных отношений для решения важных генетических вопросов, а  $C^{14}$  — с его периодом полураспада 5570 лет служит для определения абсолютного возраста порядка первых десятков тысяч лет.

Соотношения между изотопами стронция служат для определения абсолютного геологического возраста, потому что стронций 87 (как было показано выше) образуется за счет  $\beta$ -распада изотопа рубидия с атомным весом 87. Сложнее с изотопами лития и бора, хотя и наблюдается некоторое разделение этих изотопов. Ю. П. Шергиной показано, что нарушение отношения  $B^{11} : B^{10}$  указывает на возможность оруждения.

Так или иначе, основой для суждения о том, произошло в данном случае разделение изотопов или нет, служит приводимый далее («стандартный») изотопный состав химических элементов (по данным разных исследователей на 1967 г.).

## 2. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ПРИЧИНЫ ЕГО ИЗМЕНЕНИЯ

После того как были открыты изотопы и установлены между ними количественные соотношения, первое время считалось, что эти соотношения постоянно независимы от происхождения минералов, горных пород и даже в метеоритах находили те же соотношения.

Однако вскоре в связи с усовершенствованием точности приборов было обнаружено, что обычно существуют (хотя и небольшие) отклонения от среднего («стандартного») изотопного состава. Особенно отчетливо это проявилось в изменении изотопного состава свинца в геологических

образованиях различного геологического возраста.

Возможность выделения тяжелой воды путем многократных дистилляций показала, что в результате процессов испарения и конденсации паров воды может происходить разделение изотопов кислорода и водорода, что и было доказано дальнейшими очень тонкими исследованиями.

В. И. Вернадским в первой половине 1930-х годов были проведены исследования изменения изотопного состава воды, входящей в состав разных минералов в виде конституционной, кристаллизационной, цеолитной, и опыты по разделению изотопов под влиянием биогеохимических процессов, что и было подтверждено последующими очень тщательными исследованиями.

Ниже даны количественные содержания 290 изотопов для 83 элементов (отсутствуют цифры для Tc, Pm, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Pa).

*Изотопный состав элементов*

1. H <sup>1</sup> —99,9844 H <sup>2</sup> —0,0156 H <sup>3</sup> —3·10 <sup>-16</sup>	10. Ne <sup>20</sup> —90,92 Ne <sup>21</sup> —0,257 Ne <sup>22</sup> —8,82	18. Ar <sup>36</sup> —0,337 Ar <sup>38</sup> —0,063 Ar <sup>40</sup> —99,600	33. As <sup>75</sup> —100
2. He <sup>3</sup> —0,000137 He <sup>4</sup> —99,999863	11. Na <sup>23</sup> —100	19. K <sup>39</sup> —93,10 K <sup>40</sup> —0,0118 K <sup>41</sup> —6,88	34. Se <sup>74</sup> —0,87 Se <sup>76</sup> —9,02 Se <sup>77</sup> —7,58 Se <sup>78</sup> —23,52 Se <sup>80</sup> —49,82 Se <sup>82</sup> —9,19
3. Li <sup>6</sup> —7,42 Li <sup>7</sup> —92,58	12. Mg <sup>24</sup> —78,70 Mg <sup>25</sup> —10,13 Mg <sup>26</sup> —11,17	20. Ca <sup>40</sup> —96,97 Ca <sup>42</sup> —0,64 Ca <sup>43</sup> —0,145 Ca <sup>44</sup> —2,06 Ca <sup>46</sup> —0,0033 Ca <sup>48</sup> —0,185	35. Br <sup>79</sup> —50,54 Br <sup>81</sup> —49,46
4. Be <sup>9</sup> —100	13. Al <sup>27</sup> —100	21. Sc <sup>45</sup> —100	36. Kr <sup>78</sup> —0,354 Kr <sup>80</sup> —2,27 Kr <sup>82</sup> —11,56 Kr <sup>83</sup> —11,55 Kr <sup>84</sup> —56,90 Kr <sup>86</sup> —17,37
5. B <sup>10</sup> —19,61 B <sup>11</sup> —80,39	14. Si <sup>28</sup> —92,21 Si <sup>29</sup> —4,70 Si <sup>30</sup> —3,09	22. Ti <sup>46</sup> —7,93 Ti <sup>47</sup> —7,28 Ti <sup>48</sup> —73,94 Ti <sup>49</sup> —5,51 Ti <sup>50</sup> —5,34	37. Rb <sup>85</sup> —72,45 Rb <sup>87</sup> —27,85
6. C <sup>12</sup> —98,893 C <sup>13</sup> —1,107	15. P <sup>31</sup> —100	23. V <sup>50</sup> —0,24 V <sup>51</sup> —99,76	38. Sr <sup>84</sup> —0,56 Sr <sup>86</sup> —9,86 Sr <sup>87</sup> —7,02 Sr <sup>88</sup> —82,56
7. N <sup>14</sup> —99,6337 N <sup>15</sup> —0,3663	16. S <sup>32</sup> —95,018 S <sup>33</sup> —0,750 S <sup>34</sup> —4,215 S <sup>36</sup> —0,017	24. Cr <sup>50</sup> —4,31 Cr <sup>52</sup> —83,76 Cr <sup>53</sup> —9,55 Cr <sup>54</sup> —2,38	39. Y <sup>89</sup> —100
8. O <sup>16</sup> —99,759 O <sup>17</sup> —0,0374 O <sup>18</sup> —0,2039	17. Cl <sup>35</sup> —75,529 Cl <sup>37</sup> —24,471	25. Mn <sup>55</sup> —100	40. Zr <sup>90</sup> —51,46 Zr <sup>91</sup> —11,23 Zr <sup>92</sup> —17,11 Zr <sup>94</sup> —17,40 Zr <sup>96</sup> —2,80
9. F <sup>19</sup> —100		26. Fe <sup>54</sup> —5,82 Fe <sup>56</sup> —91,66 Fe <sup>57</sup> —2,19 Fe <sup>58</sup> —0,33	41. Nb <sup>93</sup> —100
		27. Co <sup>58</sup> —100	42. Mo <sup>92</sup> —15,84 Mo <sup>94</sup> —9,04 Mo <sup>95</sup> —15,72 Mo <sup>96</sup> —16,53 Mo <sup>97</sup> —9,46 Mo <sup>98</sup> —23,78 Mo <sup>100</sup> —9,63
		28. Ni <sup>58</sup> —67,88 Ni <sup>60</sup> —26,23 Ni <sup>61</sup> —1,19 Ni <sup>62</sup> —3,66 Ni <sup>64</sup> —1,08	44. Ru <sup>96</sup> —5,51 Ru <sup>98</sup> —1,87 Ru <sup>99</sup> —12,72 Ru <sup>100</sup> —12,62 Ru <sup>101</sup> —17,07 Ru <sup>102</sup> —31,61 Ru <sup>104</sup> —18,58
		29. Cu <sup>63</sup> —69,09 Cu <sup>65</sup> —30,91	45. Rh <sup>103</sup> —100
		30. Zn <sup>64</sup> —48,89 Zn <sup>66</sup> —27,81 Zn <sup>67</sup> —4,11 Zn <sup>68</sup> —18,57 Zn <sup>70</sup> —0,62	46. Pd <sup>102</sup> —0,96 Pd <sup>104</sup> —10,97 Pd <sup>105</sup> —22,23 Pd <sup>106</sup> —27,33 Pd <sup>108</sup> —26,71 Pd <sup>110</sup> —11,81
		31. Ga <sup>69</sup> —60,4 Ga <sup>71</sup> —39,6	
		32. Ge <sup>70</sup> —20,52 Ge <sup>72</sup> —27,43 Ge <sup>73</sup> —7,76 Ge <sup>74</sup> —36,54 Ge <sup>76</sup> —7,76	

47. Ag <sup>107</sup> — 51,35 Ag <sup>109</sup> — 48,65	57. La <sup>138</sup> — 0,089 La <sup>139</sup> — 99,911	Yb <sup>173</sup> — 16,13 Yb <sup>174</sup> — 31,84 Yb <sup>176</sup> — 12,73	77. Ir <sup>191</sup> — 37,3 Ir <sup>193</sup> — 62,7
48. Cd <sup>106</sup> — 1,225 Cd <sup>108</sup> — 0,875 Cd <sup>110</sup> — 12,39 Cd <sup>111</sup> — 12,75 Cd <sup>112</sup> — 24,07 Cd <sup>113</sup> — 12,26 Cd <sup>114</sup> — 28,86 Cd <sup>116</sup> — 7,58	58. Ce <sup>136</sup> — 0,193 Ce <sup>138</sup> — 0,250 Ce <sup>140</sup> — 88,48 Ce <sup>142</sup> — 11,07	71. Lu <sup>175</sup> — 97,41 Lu <sup>176</sup> — 2,59	78. Pt <sup>190</sup> — 0,0127 Pt <sup>192</sup> — 0,78 Pt <sup>193</sup> — 0,001 Pt <sup>194</sup> — 32,9 Pt <sup>195</sup> — 33,8 Pt <sup>196</sup> — 25,3 Pt <sup>198</sup> — 7,21
49. In <sup>113</sup> — 4,28 In <sup>115</sup> — 95,72	59. Pr <sup>141</sup> — 100	72. Hf <sup>174</sup> — 0,163 Hf <sup>176</sup> — 5,20 Hf <sup>177</sup> — 18,50 Hf <sup>178</sup> — 27,14 Hf <sup>179</sup> — 13,75 Hf <sup>180</sup> — 35,24	79. Au <sup>197</sup> — 100
50. Sn <sup>112</sup> — 0,96 Sn <sup>114</sup> — 0,66 Sn <sup>115</sup> — 0,35 Sn <sup>116</sup> — 14,30 Sn <sup>117</sup> — 7,61 Sn <sup>118</sup> — 24,03 Sn <sup>119</sup> — 8,58 Sn <sup>120</sup> — 32,85 Sn <sup>122</sup> — 4,72 Sn <sup>124</sup> — 5,94	60. Nd <sup>142</sup> — 27,11 Nd <sup>143</sup> — 12,17 Nd <sup>144</sup> — 23,85 Nd <sup>145</sup> — 8,30 Nd <sup>146</sup> — 17,22 Nd <sup>148</sup> — 5,73 Nd <sup>150</sup> — 5,62	73. Ta <sup>180</sup> — 0,0123 Ta <sup>181</sup> — 99,9877	80. Hg <sup>196</sup> — 0,146 Hg <sup>198</sup> — 10,02 Hg <sup>199</sup> — 16,84 Hg <sup>200</sup> — 23,13 Hg <sup>201</sup> — 13,22 Hg <sup>202</sup> — 29,80 Hg <sup>204</sup> — 6,85
51. Sb <sup>121</sup> — 57,25 Sb <sup>123</sup> — 42,75	62. Sm <sup>144</sup> — 3,09 Sm <sup>147</sup> — 14,97 Sm <sup>148</sup> — 11,24 Sm <sup>149</sup> — 13,33 Sm <sup>150</sup> — 7,44 Sm <sup>152</sup> — 26,72 Sm <sup>154</sup> — 22,71	74. W <sup>180</sup> — 0,135 W <sup>182</sup> — 26,41 W <sup>183</sup> — 14,40 W <sup>184</sup> — 30,64 W <sup>186</sup> — 28,41	81. Tl <sup>203</sup> — 29,50 Tl <sup>205</sup> — 70,50
52. Te <sup>120</sup> — 0,089 Te <sup>122</sup> — 2,46 Te <sup>123</sup> — 0,87 Te <sup>124</sup> — 4,61 Te <sup>125</sup> — 6,99 Te <sup>126</sup> — 18,71 Te <sup>128</sup> — 31,79 Te <sup>130</sup> — 34,48	63. Eu <sup>151</sup> — 47,82 Eu <sup>154</sup> — 52,18	75. Re <sup>185</sup> — 37,07 Re <sup>187</sup> — 62,93	82. Pb <sup>204</sup> — 1,48 Pb <sup>206</sup> — 23,60 Pb <sup>207</sup> — 22,60 Pb <sup>208</sup> — 52,30
53. J <sup>127</sup> — 100	64. Gd <sup>152</sup> — 0,20 Gd <sup>154</sup> — 2,15 Gd <sup>155</sup> — 14,73 Gd <sup>156</sup> — 20,47 Gd <sup>157</sup> — 15,68 Gd <sup>158</sup> — 24,87 Gd <sup>160</sup> — 21,90	76. Os <sup>184</sup> — 0,018 Os <sup>186</sup> — 1,59 Os <sup>187</sup> — 1,64 Os <sup>188</sup> — 13,3 Os <sup>189</sup> — 16,1 Os <sup>190</sup> — 26,4 Os <sup>192</sup> — 41,0	83. Bi <sup>209</sup> — 100
54. Xe <sup>124</sup> — 0,096 Xe <sup>126</sup> — 0,090 Xe <sup>128</sup> — 1,919 Xe <sup>129</sup> — 26,44 Xe <sup>130</sup> — 4,08 Xe <sup>131</sup> — 21,18 Xe <sup>132</sup> — 26,89 Xe <sup>134</sup> — 10,44 Xe <sup>136</sup> — 8,87	65. Tm <sup>159</sup> — 100		90. Th <sup>232</sup> — 100
55. Cs <sup>133</sup> — 100	66. Dy <sup>156</sup> — 0,0524 Dy <sup>158</sup> — 0,0902 Dy <sup>160</sup> — 2,294 Dy <sup>161</sup> — 18,88 Dy <sup>162</sup> — 25,53 Dy <sup>163</sup> — 24,97 Dy <sup>164</sup> — 28,18		92. U <sup>234</sup> — 0,0056 U <sup>235</sup> — 0,7205 U <sup>238</sup> — 99,2739
56. Ba <sup>130</sup> — 0,101 Ba <sup>132</sup> — 0,097 Ba <sup>134</sup> — 2,42 Ba <sup>135</sup> — 6,59 Ba <sup>136</sup> — 7,81 Ba <sup>137</sup> — 11,32 Ba <sup>138</sup> — 71,66	67. Ho <sup>165</sup> — 100		
	68. Er <sup>162</sup> — 0,136 Er <sup>164</sup> — 1,56 Er <sup>166</sup> — 33,41 Er <sup>167</sup> — 22,94 Er <sup>168</sup> — 27,07 Er <sup>170</sup> — 14,83		
	69. Tm <sup>169</sup> — 100		
	70. Yb <sup>168</sup> — 0,135 Yb <sup>170</sup> — 3,03 Yb <sup>171</sup> — 14,31 Yb <sup>172</sup> — 21,82		

Здесь не приведены изотопы, количества которых ничтожно малы. Например, для натрия указан изотоп  $\text{Na}^{23} = 100\%$  и не упоминаются следующие изотопы с их процентными содержаниями:  $\text{Na}^{21} < 0,000001\%$ ,  $\text{Na}^{22} < 0,000003\%$ ,  $\text{Na}^{24} < 0,002\%$ ,  $\text{Na}^{25} < 0,002\%$ .

Также отсутствуют искусственные короткоживущие изотопы. Рассматривая изотопный состав элементов, можно сделать следующие выводы.

1. Из перечисленных 83 элементов только 21 (Be, F, Na, Al, P, Sc, Mn, Co, As, Y, Nb, Rh, J, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Au, Bi, Th) является элементами «одиночками», состоящими из одного изотопа. Из них более часты элементы с малыми атом-

ными весами (8 элементов до 27 порядкового номера) и относительно части редкоземельные элементы (4 из 15), причем только два (Be и Th) представлены элементами с четными порядковыми номерами, остальные 19 — с нечетными.

2. У большинства элементов преобладают изотопы с четным атомным весом и только у семи преимущественно легких элементов (H, Li, B, K, V, La, Ta) изотопы с нечетным атомным весом преобладают над изотопами с четным атомным весом, а 13 элементов с нечетными порядковыми номерами (Cl, Cu, Ga, Br, Rb, Ag, In, Sb, Eu, Ta, Re, Ir, Tl) состоят из изотопов только с нечетными атомными весами. Из 290 изотопов 179 с четными и 111 с нечетными атомными весами.

3. Наиболее богаты изотопами элементы с четными порядковыми номерами, в частности самыми богатыми изотопами являются расположенные в средней части периодической системы олово (10 изотопов), ксенон (9), теллур и кадмий (по 8 изотопов) и многие преимущественно тяжелые элементы (по 7 изотопов).

4. Количественное соотношение изотопов соответствует современной геологической эпохе. Количество  $U^{238}$ ,  $U^{235}$ ,  $K^{40}$ ,  $Rb^{87}$  в ранние стадии существования нашей планеты было значительно больше, чем теперь, но зато было меньше изотопов радиогенного свинца (изотопов с атомными весами 206, 207 и 208), много меньше аргона-40, стронция-87, а гелий, по данным А. П. Виноградова, весь радиогенный. Меньше было и висмута, часть атомов которого является продуктами распада трансурановых элементов нептуниевого ряда.

Подобно тому как часть кальция-40 образовалась вследствие  $\beta$ -распада калия-40, так и часть атомов мо-

либдена является конечным продуктом деления атомов урана на две несимметричные части; в равной мере это относится и к высокому содержанию  $Xe = 129$  и  $Xe = 131$  — следствие радиоактивного распада.

Наряду с этим под действием космического облучения в атмосфере протекают ядерные реакции по схеме  $N^{14} + n^0 \rightarrow C^{12} + H^3 \rightarrow He^3$  или:  $N^{14} + n^0 \rightarrow C^{14} + H^1$ , являющиеся источником углерода-14, трития и гелия-3.

Все вышеизложенное позволяет говорить о том, что элементы не являются неизменными, и в течение длительных геологических отрезков времени атомы химических элементов живут своей особой жизнью: они умирают и образуются, превращаются в другие и распадаются.

### 3. ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Изотопы химических элементов подразделяются на радиогенные и нерадиогенные. К первым относятся  $Rb^{206}$  и  $Rb^{207}$ , образующиеся при радиоактивном распаде  $U^{238}$  и  $U^{235}$ ,  $Rb^{208}$ , происходящий при радиоактивном распаде тория,  $Ca^{40}$ , получающийся при  $\beta$ -распаде  $K^{40}$  и  $Ar^{40}$ , происходящий из того же  $K^{40}$  в результате К-захвата,  $Sr^{87}$ , образующийся из  $Rb^{87}$ , и т. д. Количество радиогенных изотопов в результате непрерывающегося радиоактивного распада непрерывно возрастает, в силу чего изменения в изотопном составе могут служить хорошим критерием при определении абсолютного геологического возраста.

Для определения больших интервалов геологических возрастов применим стронциевый метод, для определения сотен миллионов лет обычно пользуются свинцовым (ранее

пользовались свинцово-урановым) методом, несколько меньшие интервалы времени (для полевошпато-сланцевых пород) измеряются калий-аргоновым методом. Для определения многих десятков и сотен тысяч лет, для которых свинцовый метод уже не может дать точных цифр, используется иониевый метод (период полураспада иония  $^{230}\text{Th}$  равен 83000 лет) и, наконец, для «археологических» возрастов (тысячи и первые десятки тысяч лет) используются данные по радиоактивному углероду  $\text{C}^{14}$ .

Нерадиоактивные изотопы ( $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^2$ ,  $\text{C}^{12}$ ,  $\text{C}^{13}$ ,  $\text{O}^{16}$ ,  $\text{O}^{18}$ ,  $\text{S}^{32}$ ,  $\text{S}^{34}$ ,  $\text{Pb}^{204}$  и другие) не связаны с радиоактивными превращениями и их разделение бывает обусловлено различными геохимическими и биогеохимическими причинами.

Геохимия изотопов кислорода неразрывно связана с геохимией воды, углекислоты и силикатов. Совсем недавно стандартом атомных весов вместо изотопа углерода  $\text{C}^{12}$  служил кислород с атомным весом 16 (причем атомные веса многих элементов выражались целночисленными величинами:  $\text{Na} = 23$ ,  $\text{F} = 19$ ,  $\text{C} = 12$ ). В 1926 г. В. И. Вернадский высказал предположение (которое было блестяще подтверждено) о возможности разделения изотопов под действием живых организмов. В частности, атомный вес кислорода, слагающийся из 99,759% кислорода с атомным весом 16, из 0,0374% с атомным весом 17 и 0,2039% с атомным весом 18, может несколько варьировать в зависимости от материала, из которого получен кислород, и за счет уменьшения или увеличения содержания тяжелого изотопа с весом 18.

Процессы разделения изотопов в природе, как показали исследования, происходят не только под воз-

действием организмов, но и многими другими путями, например в результате испарения (особенно при многократной перегонке) кристаллизации расплавов, диффузии первые порции талой воды несколько обогащаются  $\text{O}^{18}$ .

Для выражения изменения изотопного состава кислорода пользуются формулой:

$$\delta = \left[ \frac{(\text{O}^{18} : \text{O}^{16}) \text{ минерала}}{(\text{O}^{18} : \text{O}^{16}) \text{ стандарта}} - 1 \right] 1000.$$

Изучение изотопных отношений кислорода, проведенное в СССР Р. В. Тейс, Е. И. Донцовой, А. П. Випоградовым и другими, а за рубежом Г. Юри, Ф. С. Р. Сильверменом, Р. Н. Клейтоном, С. Эпштейном и другими, показало, что изотопный состав кислорода природных вод находится в изотопном равновесии с атмосферной углекислотой, но не находится в равновесии с кислородом атмосферы. Три наиболее распространенные изотопные разновидности воды, согласно Р. В. Тейс (1958), следующие:  $\text{H}_2\text{O}^{16}$ ,  $\text{HDO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ , где D — дейтерий — водород с атомным весом 2.

Речная вода (не ледниковая) имеет  $\delta\text{O}^{18} = 0$ , дождевая вода  $\delta\text{O}^{18} + 0,65\text{‰}$  (от 0 до 1,4), морская вода  $+1,4$  (от 1,2 до 1,8).

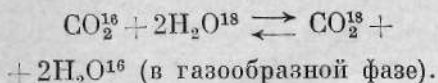
Напомним, что международный стандарт средней океанической воды — SMOW принят как стандарт отношений  $\text{O}^{18} : \text{O}^{16}$  и отличается от стандарта речной воды.

В теплой океанической воде это отношение возрастает: в тропической атмосфере  $\delta\text{O}^{18} = 1,08 - 2,16$ . В полярных водах  $\delta\text{O}^{18}$  имеет отрицательное значение — 1,25. Лед обогащен  $\text{O}^{16}$  (погребенные льды имеют  $\delta\text{O}^{18} = -2,5$ ). В кристаллизационной воде содержание  $\text{O}^{18}$  выше ( $\delta\text{O}^{18} = 0,15 - 1,3\text{‰}$ ), чем в водопроводной



У гидротермальных вод  $\delta O^{18}$ , по Клейтону, имеет значение от 0 до  $+1,2\text{‰}$ , в среднем  $0,8\text{‰}$ . По Е. И. Донцовой (1970), средний изотопный состав кислорода водяных паров атмосферы около  $-0,7\text{‰}$ .

Изотопное равновесие кислорода воды с кислородом углекислоты выражается уравнением:



Константа равновесия

$$\alpha = \frac{(O^{18}:O^{16})_{CO_2}}{(O^{18}:O^{16})_{H_2O}},$$

где  $\alpha = K^n$ ,  $n$  — максимальное число способного к обмену кислорода в каждой молекуле. В  $CO_2$  кислород наиболее тяжелый. Константа равновесия для  $O^{18}:O^{16}$  в системе  $(CO_2)_{газ} \rightleftharpoons (H_2O)_{газ}$ , по данным Юри, имеет следующие значения:

$t^\circ C$	0	25	127	227
$\alpha$	1,055	1,047	1,027	1,017

т. е. с увеличением температуры обогащение углекислоты кислородом-18 за счет кислорода-18 воды убывает.

Таким образом, осажденные в океане карбонаты обогащены  $O^{18}$  по сравнению с океанической водой.

Е. И. Донцова (1970) приводит константы равновесия по Клейтону, Джонсу и Бернеру при  $20^\circ C$  для обменной реакции кальцит — вода  $\alpha = 1,0297$  и доломит — вода  $\alpha = 1,0351$ . Изотопный состав карбоната кальция используется для определения палеотемператур водных бассейнов согласно уравнению:

$$t^\circ = 13,9 - 45,6 (\delta O^{18}) + 11,4 (\delta O^{18})^2.$$

Р. Н. Клейтоном и С. Эпштейном показана возможность определения температур гидротермальных раство-

ров и флюидов в интервале  $200-700^\circ C$  на основании распределения  $O^{18}$  в системе кальцит — вода, кварц — вода, мусковит — вода и щелочной полевой шпат — вода, в координатах  $1/T^2$  и  $1000 \ln \alpha$  зависимость выражается прямыми линиями, т. е. чем выше температура, тем меньше величина  $\alpha$ .

В изверженных горных породах, как показали Е. И. Донцова (1970) и другие исследователи, наиболее «легкий» кислород наблюдается в ультраосновных породах (перидотитах, пироксенитах), где  $\delta O^{18} = 0,4-0,7\text{‰}$ . Малый разброс в них изотопных отношений указывает на одинаковые условия их образования. В габбро, базальтах и габбро-диабазе  $\delta O^{18} = 0,5-0,8\text{‰}$ , а в гранитах и гранодиоритах  $0,6-1,1\text{‰}$ . Для кварца  $\delta O^{18}$  всегда выше  $\delta O^{18}$  содержащей его породы. В осадочных породах эта величина составляет  $1,7-3,2\text{‰}$  (глины  $1,7-2,0\text{‰}$ , кремнистые породы  $2,3-3,2\text{‰}$ ). Средние значения  $\delta O^{18}$  по Е. И. Донцовой для изверженных пород  $0,73\text{‰}$ , для осадочных  $2,7-2,9\text{‰}$  и метаморфических  $1,3\text{‰}$  (в сланцах  $0,6-1,8\text{‰}$ , в песчаниках  $1,1-1,6\text{‰}$ ). Причина уменьшения  $\delta O^{18}$  в метаморфических породах — изотопные обменные реакции кислорода, сопровождающиеся частичным выносом  $O^{18}$ .

Для метаморфических железных руд, по Ю. П. Мельнику и И. П. Луговой, кислород магнетита, образовавшегося из первичного гематита, обеднен  $O^{18}$  за счет его выноса при метаморфизации гематита в магнетит. Г. П. Тейлор (1970) приводит такие вариации отношения  $O^{18}:O^{16}$  в минералах по отношению к стандарту океанической воды (в  $\text{‰}$ ): магнетит  $0,1-0,3$ ; биотит  $0,44-0,66$ ; пироксен  $0,55-0,65$ ; роговая обманка  $0,59-0,69$ ; плагиоклаз  $0,65-0,91$ ;

калийный полевой шпат 0,70—0,91; кварц 0,89—1,03.

В воздухе отношение  $O^{18} : O^{16} = 1 : 489$ . Если принять  $\delta O^{18} : O^{16}$  пресной воды за ноль, то для воздуха эта величина будет 2,92, для морской воды 0,67, а для  $CO_2$  воздуха 5,15. Пресноводный фотосинтетический кислород характеризуется величиной 0,54, а морской 1,21. На основании этих данных А. П. Виноградов и его сотрудники делают интересный вывод, что кислород фотосинтеза возникает в результате дегидрогенизации воды и «легче» кислорода атмосферы. «Утяжеление» кислорода воздуха объясняется тем, что в процессах окисления и дыхания растений и животных участвует главным образом  $O^{16}$  и «утяжеление» кислорода атмосферы происходит за счет кислорода из  $CO_2$ , который имеет  $O^{18} = 0,2083\%$ .

Как видно из приведенных цифр, современный изотопный состав кислорода атмосферы не соответствует таковому в морской воде.

Е. И. Донцовой, А. Б. Роновым и их сотрудниками (1970 г.) выявлено увеличение содержания  $O^{18}$  от древних карбонатных пород Русской платформы к более молодым. Процессы метаморфизма, сопровождающиеся выделением  $CO_2$ , характеризуются уменьшением содержания в них  $O^{18}$ .

Изотопный состав углерода представлен  $C^{12}$  и  $C^{13}$ , их распространенности 98,893% и 1,107%,  $C^{12} : C^{13} = 89,33$ , хотя принятый чикагский стандарт PDB = 88,99, или  $C^{13} : C^{12} = 0,0112372$ . Для получения  $\delta C^{13}$  (в ‰) пользуются формулой

$$\delta C^{13} = \left( \frac{C^{13} : C^{12} \text{обр.} - C^{13} : C^{12} \text{станд.}}{C^{13} : C^{12} \text{станд.}} \right) \cdot 100.$$

Изотоп углерода  $C^{14}$  (радиоуглерод) образуется в верхних частях

атмосферы на высоте 1600 км из азота-14 под действием космических частиц — тепловых нейтронов. Период полураспада  $C^{14} = 5730$  лет, поэтому  $C^{14}$  отсутствует в каменных углях, а в современной древесине  $C^{14} = 1,07 \cdot 10^{-10}$ . Углерод-14 позволяет определять малый абсолютный («археологический») возраст. Пределы колебания значений  $C^{12} : C^{13}$ , по Э. М. Галимову (1970), от 86,40 ( $\delta C^{13} = +2,9\%$ ) до 97,80 ( $\delta C^{13} = -9,8\%$ ). Отрицательные значения  $\delta$  характерны для образцов «легче» стандарта, положительные — «тяжелее».

Главная масса метеоритного вещества (хондриты и железные метеориты), по О. И. Кропотовой, имеет  $\delta C^{13}$  от -2 до -2,5%. В изверженных породах, по К. Ранкама,  $C^{12} : C^{13}$  от 90,61 до 94,26 — выше, чем по Э. Ингерсону (89,0—90,2). По О. И. Кропотовой, для основных изверженных пород  $\delta C^{13} = -2$ ; для алмазов от -0,32 до -0,94%, а для карбонатитов средние значения близки к -0,65% (от 0,47 до -0,88).

По Э. Ингерсону пределы соотношений для  $C^{12}/C^{13}$  в различных природных веществах приведены ниже:

Углерод метеоритов . . . . .	89,4—92,0
Углерод изверженных пород . . . . .	89,0—90,2*
Алмаз . . . . .	89,0—89,3
Графит . . . . .	89,3—90,6
Карбонатиты Скандинавии . . . . .	88,5—89,4
Кальцит и известняк . . . . .	87,7—90
Другие карбонаты . . . . .	88,0—90,7
Морская вода . . . . .	89,3
Атмосферная $CO_2$ . . . . .	89,8—92,5
Растительный углерод . . . . .	89,1—93,1
Животный углерод . . . . .	89,5—92,5
Уголь . . . . .	91,2—91,8
Битуминозные осадки . . . . .	88,7—92,8
Нефть и природный газ . . . . .	91,2—94,1

\* По данным А. В. Трофимова, 91,2—92,5.

Представляет интерес изменение изотопного состава углерода известняка в процессе перекристаллизации.

Если в известняке  $S^{12} : S^{13}$  составляло 88,18, то в образовавшемся из него более раннем кальците оно составило 88,36, а в более позднем 88,48.

В кальцитах зоны окисления  $S^{12}$  больше, чем в осадочных. Отмечается, что у водных растений  $S^{12} : S^{13}$  ниже, чем у наземных, а у морских растений среднее отношение равно 89,71 — меньше, чем у озерных (среднее значение 90,42). У растений пустыш это отношение примерно такое же, как у морских (~89,7), у растений обычных лесов умеренного пояса 90,78, а у тропических растений влажных лесов это отношение самое большое и равно 91,07.

Бикарбонатные анионы морской воды обогащены  $S^{13}$  и поэтому органические вещества из морских осадков содержат повышенное количество  $S^{13}$  по сравнению с углеродом из неморских осадков. У графита отношение  $S^{12} : S^{13}$  выше, чем у кальцита из того же месторождения. У современных отложений  $S^{12} : S^{13}$  выше, чем у докембрийских.

Биологами высказывалась мысль, что при старении организма в нем накапливается  $S^{13}$ , что приводит к уменьшению данного отношения. Повышенное содержание  $S^{12}$  в нефтях позволило американским геохимикам по повышенному содержанию  $S^{12}$  в природных газах выявлять районы перспективные для поисков нефти.

Отношение  $S^{12} : S^{13}$  и его эволюция в процессах преобразования углеродсодержащих веществ является важным геохимическим индикатором в решении вопроса происхождения этих веществ, если оно неясно из общегеологических данных.

Сера состоит из четырех стабильных изотопов:  $S^{32} = 95,013\%$ ,  $S^{33} = 0,750\%$ ,  $S^{34} = 4,215\%$ ,  $S^{36} = 0,017\%$ . Хотя из этих цифр отно-

шение  $S^{32} : S^{34} = 22,54$ , за стандарт принимают метеоритную серу с отношением  $S^{32} : S^{34} = 22,22$ , или обратная величина равна 0,0450045. Чаще в промиллях выражают изотопный состав в  $\delta S^{34}$ .

$$\delta S^{34}/_{00} = \left[ \frac{S^{34} : S^{32} \text{ обр.}}{S^{34} : S^{32} \text{ станд.}} - 1 \right] 1000.$$

Положительные значения  $\delta S^{34}$  имеет для проб, обогащенных  $S^{34}$ , и отрицательные — для проб с преобладанием  $S^{32}$ . Выражение изотопного состава серы в  $\delta S^{34}$  дает более контрастные цифры, чем отношение  $S^{32} : S^{34}$  поэтому в настоящее время обычно им и пользуются. Тем не менее мы будем употреблять и отношения  $S^{32} : S^{34}$ , которые используются в более ранних работах.

Очень большой вклад в изучение изотопов серы сделал В. И. Виноградовым, В. А. Гриненко, а из зарубежных ученых М. Л. Йенсенем, Г. Дж. Тоддом, У. Олтом и другими.

Изотопные отношения серы изменяются в результате химических, физических и биологических процессов, тогда как радиоактивные процессы не влияют на изотопные отношения серы. Наиболее эффективное разделение изотопов серы наблюдается при окислительно-восстановительной реакции:



Соответственно этому сульфат океанической воды имеет  $S^{32} : S^{34} = 21,76$ , иначе  $\delta S^{34} = 21,14\%$ , т. е. сера обогащена изотопом  $S^{34}$ . Еще большие содержания тяжелой серы отмечаются в сульфате из кальцитовых шпал соляных куполов Мексиканского побережья, где отношение  $S^{32} : S^{34}$  от 20,83 до 21,93, т. е.  $\delta S^{34}$  от 66,73 до 13,22. М. Н. Голубчиной и другими для конкреции диатенети-

ческого пирита из песчаников Джеб-казгана приводится  $S^{32} : S^{34} = 20,76$ , что соответствует  $\delta S^{34} = +70^0/_{00}$ .

При восстановлении  $SO_4^{2-}$ -иона (в частности сульфат-редуцирующими бактериями *Desulfovibrio desulfuricans*)  $S^{32}O_4^{2-}$  восстанавливается до сероводорода со скоростью на 2,2% большей, чем ион  $S^{34}O_4^{2-}$ , т. е. отношение констант скоростей этих реакций равно 1,022 и в качестве кинетического эффекта наблюдается обогащение  $(S^{32})^{2-}$ .

В. А. Гриненко отмечает, что изотопный состав серы подкорового происхождения идентичен стандартному составу серы метеоритов, и что собственно магматические месторождения сульфидов характеризуются узкими пределами колебаний изотопных составов серы и отсутствием различия в составе руд сингенетического и эпигенетического происхождения.

Изотопный состав сульфидных минералов отражает отношение  $S^{32} : S^{34}$  в источнике рудоносных растворов и процессы разделения изотопов в ходе рудоотложения, причем Л. Н. Гриненко отметила, что более поздние сульфиды богаче  $S^{34}$  (до 0,5—0,6%).

Фракционирование изотопов серы зависит и от состава сульфидных минералов. Так, наблюдается утяжеление серы от сфалерита и галенита к халькопириту и к пирротину. По данным У. Олта, гидротермальные сульфиды в рудных месторождениях в среднем имеют  $S^{32} : S^{34} = 22,13$ , т. е.  $\delta S^{34} = +4,07$ . Такое же среднее значение имеют сульфиды из кислых изверженных пород, тогда как из магнезиально-железистых оно немного ниже ( $S^{32} : S^{34} = 22,16$ , или  $\delta S^{34} = +2,71$ ), а сульфиды осадочного происхождения в среднем имеют

$S^{32} : S^{34} = 22,49$ , или  $\delta S^{34} = -12,01$ , при колебаниях 21,28—23,20, что соответствует  $\delta S^{34}$  от +44,17 до -42,24%.

У сульфидов осадочного происхождения наблюдается значительно больший разброс изотопных отношений, обусловленный воздействием сульфатредуцирующих бактерий. Сульфиды осадочных месторождений обогащены легкой, а сульфаты — тяжелой серой.

Тодд и Калп отмечают, что сера сероводорода, образовавшегося биогенным путем, сильно обогащена изотопом  $\delta S^{32}$  ( $\delta S^{34} = -26,3^0/_{00}$ ), тогда как сера первичных сульфидов имеет  $\delta S^{34} = +8,1^0/_{00}$ . Согласно представлениям В. И. Виноградова, сера сульфатов в пластовых сульфидных месторождениях по изотопному составу не отличается от сульфатной серы эвапоритов.

По исследованиям Н. В. Веселовского и других изотопный состав сульфатных ионов 42 рек Европейской части СССР в среднем имеет  $S^{32} : S^{34} = 22,08$  ( $\delta S^{34} = +6,34$ ), колеблясь от 21,92 до 22,32 ( $\delta S^{34}$  от +13,69 до -4,48), а для прудов 21,85—22,09 ( $\delta S^{34}$  от +16,93 до +5,89), в среднем 22,01 ( $\delta S^{34} = +9,54$ ).

По В. А. Гриненко,  $S^{32} : S^{34}$  в гипсах и ангидритах 21,75 ( $\delta S^{34} = +21,61$ ), т. е. очень близко к океаническим сульфатам (21,76). Образовавшаяся путем их восстановления самородная сера имеет  $S^{32} : S^{34}$  22,10—21,87 ( $\delta S^{34}$  от +5,43 до +16,00) и остаточные сульфаты с  $S^{32} : S^{34} = 21,76—21,06$  ( $\delta S^{34}$  от +21,14 до +55<sup>0</sup>/<sub>00</sub>).

Олт и Калп показали, что для ряда сульфидных рудных месторождений сера в них могла образоваться путем восстановления гипергенных сульфатов.

Р. Г. Панкина выявила эволюцию изотопных отношений серы в ходе геологической истории Земли. Наибольшее содержание  $S^{34}$  наблюдается в кембрийских эвапоритах, оно убывает к пермской системе, после чего снова возрастает, но менее равномерно, к третичным отложениям, резко увеличиваясь в триасовых по сравнению с выше- и нижележащими эвапоритами.

Р. Г. Панкина показала, что изотопный состав серы сульфатов нефтематеринского бассейна близок к таковому мирового океана того же времени, и что между серой нефтей и сульфатами нефтематеринского бассейна существует генетическая связь, т. е. в сере нефтей на 1—2%  $S^{32}$  больше по сравнению с серой сульфатов.

В процессах метаморфизма, если происходит выделение сероводорода с более тяжелой серой, происходит облегчение серы остаточных сульфидов.

Изотопы стронция позволяют установить: 1) абсолютный геологический возраст, поскольку количество изотопа  $Sr^{87}$  все время возрастает за счет радиоактивного распада  $Rb^{87}$ ; 2) происхождение тех или иных горных пород, в частности карбонатитов, генезис которых продолжает вызывать многочисленные споры.

Изотопный состав современного стронция выражается цифрами:  $Sr^{84} = 0,56\%$ ;  $Sr^{86} = 9,86\%$ ;  $Sr^{87} = 7,02\%$ ;  $Sr^{88} = 82,56\%$ .

Количество  $Sr^{87}$  непрерывно возрастает за счет  $\beta$ -распада  $Rb^{87}$ , период полураспада  $(5,25 \pm 0,10) \times 10^{10}$  лет, по Мак Ниру и Вильсону (1961 г.), или  $4,6 \cdot 10^{10}$  лет, по Фритце и Мак Мюллину (1964 г.), а отношение

$$\frac{Rb^{85}}{Rb^{87}} = \frac{72,15}{27,85} = 2,5995.$$

Естественно, в минералах и горных породах, богатых рубидием, абсолютный прирост изотопа  $Sr^{87}$  больше, чем в породах с обычным или пониженным содержанием его.

Используется отношение  $Sr^{87} : Sr^{86} = 0,712$  (из изотопного состава стронция), которое возрастает в ходе геологического времени, потому что количество  $Sr^{86}$  остается постоянным (в первоначальной земной коре по расчетам должно было быть  $Sr^{87} : Sr^{86} = 0,698$ ). Отношение  $Sr^{87} : Sr^{86}$  корректируется по постоянному отношению  $S^{86} : Sr^{88} = 0,1194$ . Эталонем сравнения служит морская вода, имеющая  $Sr^{87} : Sr^{86} = 0,712$ , по данным И. М. Горохова (1968), оно несколько ниже и составляет  $0,7093 \pm 0,0005$ ; для карбонатных и сульфатных пород, выветривающихся на континентах, И. М. Горохов дает величину около 0,708, а в известняках осадочного происхождения 0,707—0,711.

Для океанических базальтов  $Sr^{87} : Sr^{86} = 0,702—0,705$ , для континентальных базальтов  $Sr^{87} : Sr^{86} = 0,702—0,711$ ; в щелочных породах оно равно 0,703—0,705; для сиалической части континентальной коры  $0,722 \pm 0,005$ , для карбонатитов 0,702—0,705. Последние цифры значительно ниже, чем для осадочных известняков, из которых могли бы произойти карбонатиты. Однако карбонатитовое отношение в точности соответствует таковому щелочных пород, что на основании изотопного состава позволяет связывать происхождение карбонатитов со щелочной магмой.

Изотопы свинца представлены  $Pb^{204} = 1,48\%$ ,  $Pb^{206} = 23,60\%$ ,  $Pb^{207} = 22,60\%$ ,  $Pb^{208} = 52,30\%$ ; причем нерадиогенный только  $Pb^{204}$ ;  $Pb^{206}$  происходит из  $U^{238}$ ,  $Pb^{207}$  из  $U^{235}$  и  $Pb^{208}$  — из  $Th^{232}$ . Соответ-

ственно периоды полураспада материнских радиоактивных элементов составляют:  $4,56 \cdot 10^9$ ,  $7,14 \cdot 10^8$  и  $1,39 \cdot 10^{10}$  лет. Таким образом, с течением времени в составе свинца увеличивается не только количество его радиогенных изотопов, но и количественные соотношения между ними, что используется для определения абсолютного геологического возраста по изотопному составу свинца. Однако необходимо учесть, что за долгое геологическое время изотопный состав свинца претерпевал различные воздействия, вследствие чего получаемые цифры абсолютного возраста требуют корректировки. Сравнительно часты аномальные изотопные составы свинца: «Блейбергский» — действительный возраст моложе определенного по данным изотопного состава и «Миссурийский» — действительный возраст старше, чем получаемый по изотопному составу.

В качестве эталона используется состав свинца из крупного свинцового месторождения Брокен Хилл в Австралии с отношениями  $Rb^{206}$ :  $Rb^{204} = 16,09$ ,  $Rb^{207}$ :  $Rb^{204} = 15,52$  и  $Rb^{208}$ :  $Rb^{204} = 36,05$  (данные Р. М. Фаркуара). Эти цифры очень близки к цифрам Института Карнеги, но они заметно выше тех, которые получаются из стандарта состава свинца, приведенного в самом начале.

Для очень больших (1,5—3 млрд. лет) геологических возрастов используют стронций-рубидиевый метод, для интервалов времени от 150—200 млн. лет и выше — свинцовый метод, для сравнительно небольших — калий-аргоновый, для  $10^4$ — $10^5$  лет — иониевый метод, а для еще более коротких («археологических») возрастов — по  $C^{14}$ . На основе накопившегося очень большого цифрового материала и его критической обработки в настоящее время

создана следующая шкала абсолютной геохронологии ( $10^6$  лет):

Плейстоцен	
Плиоцен	$1,5 \pm 0,5$
Мiocен	$9 \pm 3$
Олигоцен	$25 \pm 2$
Эоцен	$37 \pm 2$
Палеоцен	$58 \pm 4$
Мел	$67 \pm 3$
Юра	$137 \pm 5$
Триас	$195 \pm 5$
Пермь	$230 \pm 10$
Карбон	$285 \pm 10$
Девон	$350 \pm 10$
Силур	$410 \pm 10$
Ордовик	$440 \pm 10$
Кембрий	$500 \pm 15$
Докембрий	$570 \pm 15$

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Виноградов А. П. Геохимия изотопов. Вестн. АН СССР, № 5, 1954.
- Виноградов А. П. Геохимические циклы изотопов свинца. Докл. сов. геологов на XXI Междунар. геол. конгр. Проблема 1. М., Госгеолтехиздат, 1960.
- Виноградов А. П., Тугаринов А. И. Геохронология докембрия. «Геохимия», 1961, № 9.
- Войткевич Г. В. Изотопный состав свинца и проблема первичной магмы. Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 1955.
- Войткевич Г. В. Проблемы радиогеологии. М., Госгеолтехиздат, 1961.
- Горохов И. М. Некоторые вопросы геохимии изотопов стронция. «Советская геология», 1968, № 2.
- Гриненко Л. Н., Гриненко В. А. Закономерности распределения изотопов серы и их использование в геохимических исследованиях. «Геохимия», 1967, № 5.

Донцова Е. И. Исследование условий образования некоторых минералов с помощью изотопного метода. Докл. АН СССР, т. 74, № 5, 1950.

Донцова Е. И. О некоторых закономерностях распределения изотопов серы в горных породах. «Геохимия», 1966, № 4.

Донцова Е. И. Изотопный обмен кислорода в процессе образования пород. «Геохимия», 1970, № 8.

Изотопы в геологии. Сб. переводных статей под ред. А. В. Трофимова и Д. И. Щербакова. М., Изд-во иностр. лит., 1960.

Йенсен М. Л. Изотопы серы и проблемы минерогенеза. В кн.: «Геохимия гидротермальных рудных месторождений». М., изд-во «Мир», 1970.

Ранкама К. Изотопы в геологии. М., Изд-во иностр. лит., 1956.

Славсон У. Ф., Рассел Р. Д. Распространенность изотопов обыкновенного свинца. В кн.: «Геохимия гидротер-

мальных рудных месторождений». М., изд-во «Мир», 1970.

Тейлор Г. П. Изотопы кислорода в минералах гидротермальных месторождений. В кн.: «Геохимия гидротермальных рудных месторождений». М., изд-во «Мир», 1970.

Тейс Р. В. Роль воды в распределении изотопов кислорода и водорода в природе. Автореф. докт. дисс. ГЕОХИ АН СССР, М., изд-во АН СССР, 1958.

Тугарinov А. И. О геохимическом значении различий изотопного состава свинца в свинцоворудных месторождениях. Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 1955.

Тугарinov А. И. Геологу о методах определения абсолютного возраста горных пород. М., Госгеолтехиздат, 1961.

Чухров Ф. В., Ермилова Л. П., Виноградов В. И. Об изотопном составе серы как показателе возможности некоторых геохимических процессов в древнем докембрии. Изв. АН СССР, сер. геол., № 9, 1969.

#### Глава IV

### СТРОЕНИЕ И РАЗМЕРЫ АТОМОВ И ИОНОВ

#### 1. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ТИПАМ СТРОЕНИЯ ИХ АТОМОВ И ЗАВИСИМОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ ОТ СТРОЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК ИХ АТОМОВ

Глубокое понимание геохимических свойств и тенденций химических элементов невозможно без знания тех причин, которые обуславливают разнообразие химических свойств, зависящих от строения и размеров атомов и ионов.

Не касаясь истории развития современных представлений об атомной физике и не вникая в весь комплекс вопросов, связанных со строением атома, рассмотрим только самые основные из них, позволяющие понять сущность химизма.

В простейшем виде, как известно,

атом состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов ( $e$ ), расположенных на разном удалении от ядра. (Ядерная модель атома была предложена Резерфордом в 1911 г.)

Каждый из электронов представляет собой элементарный отрицательный электрический заряд, равный  $4,80290 \cdot 10^{-10}$  электростатических единиц. В нейтральном атоме число электронов соответствует числу протонов ( $p^+$ ), входящих в состав ядра. Заряд протона по величине равен заряду электрона, но противоположен по знаку. Масса протона равна  $1,67 \cdot 10^{-24}$ , при размере протона порядка  $10^{-16}$  см, масса электрона всего лишь  $9,10 \cdot 10^{-28}$  г, т. е. в 1836 раз меньше массы протона, хотя размер электрона значительно больше ( $r_e = 2,82 \cdot 10^{-13}$  см) размера

протона, а размер атома (порядка  $10^{-8}$  см) почти в 100 000 раз больше размера электрона и в 100 миллионов раз больше размера протона, поэтому очень метко сказано В. А. Киреевым, что «атомы обладают чрезвычайно ажурной структурой».

Но вернемся к ядру атома. Оно состоит не только из протонов, определяющих положительный заряд ядра, но и из нейтральных элементарных частиц — нейтронов  $n^0$ , не несущих на себе заряда, но обладающих массой, равной  $1,67 \cdot 10^{-24}$  г, т. е. почти в точности равной массе протона (различаются в 1,00137 раза). Масса протона и масса нейтрона являются единицами атомного веса. (Соответственно по физической шкале 1,007595 и 1,008983.)

Если число протонов для ядра данного элемента — величина строго постоянная, составляющая заряд ядра атома и отвечающая порядковому номеру данного химического элемента, то число нейтронов может быть различно. Оно равно числу протонов у дейтерия (изотопа водорода с атомным весом 2), у He, C, N, O, Ne, Mg, Si, S и Ca и больше числа протонов у других элементов, особенно с порядковыми номерами больше 20 (Ca).

У одного и того же элемента могут быть атомы с различным числом нейтронов и, соответственно, с разным атомным весом — это изотопы. Нейтрон может рассматриваться как продукт ядерной реакции:  $p^+ + \bar{e} = n^0$ .

Если индивидуальность химического элемента определяется зарядом ядра его атомов, то его химические свойства определяются числом и расположением его внешних электронов. Поэтому очень удачно выраженные Э. К. Сыркина «химия скользит по поверхностным электронам атома».

Электроны располагаются вокруг ядра на строго определенных расстояниях согласно их энергетическим уровням. Определенное число электронов образует серии, создающие вокруг ядра «электронные оболочки».

Число электронов в каждой серии, по Паули,  $2n^2$ , где  $n$  — номер серии. Соответственно в первой серии ( $n = 1$ ), куда входят водород и гелий, может быть только 1 или 2 электрона, во второй серии  $2 \times 2^2 = 8$  электронов, т. е. при последовательном заполнении серии электронами от 1 до 8 должны существовать 8 элементов, что наглядно подтверждается естественным рядом элементов от Li до Ne, в третьей серии  $2 \times 3^2 = 18$  элементов и  $2 \times 4^2 = 32$  — в четвертой (от Cs до Rn). Спектральные исследования указывают на различие в энергии связи электронов данной электронной серии (уровня), поэтому электроны распределяются на подгруппы, обозначаемые буквами  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ , причем в подгруппе  $s$  может быть не более 2,  $p$  — не более 6,  $d$  — не более 10 и  $f$  — 14 электронов.

Первый период включает два элемента — водород и гелий. В нем существует только одна  $s$  подгруппа.

Строение атома водорода наиболее простое — состоит из одного протона и нейтрализующего его заряд электрона. Вступая в химическое взаимодействие с атомом-окислителем, водород, окисляясь, отдает ему свой электрон и тем самым переходит в состояние иона  $H^+$ , состоящего только из одного протона. Изотоп водорода с атомным весом два (дейтерий) в своем ядре кроме протона имеет еще один нейтрон, не влияющий на валентность, но обуславливающий атомный вес дейтерия. Гелий имеет электронную оболочку, состоящую из двух электронов, настолько прочно взаимоуравновешивающих друг дру-



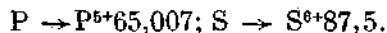
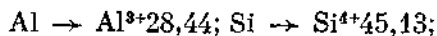
га, что они образуют «замкнутую» оболочку. Эти электроны представляют собой настолько устойчивую и прочную систему, что они практически не участвуют в химических реакциях, обуславливая свойства гелия — инертного газа.

Следующий период естественного ряда элементов от 3 до 10 состоит уже из восьми элементов, от одновалентного лития до инертного газа — неона.

Хотя суммарное число электронов лития равно трем, два из них, закончившие первый период гелием (серия *K*), в валентности не участвуют. Валентным является только один электрон, располагающийся на новой внешней оболочке — на серии *L* в подгруппе *s*. Отдавая свой единственный электрон окислителю, литий образует ион (точнее катион  $Li^+$ ), на электронной оболочке (*K*) которого остаются два электрона, свойственные атому гелия и обуславливающие его химическую инертность. А поскольку такая электронная конфигурация является для атома очень благоприятной, то для достижения ее литий энергично отдает свой единственный электрон, обуславливая тем самым свойства химически очень активного щелочного металла, не встречающегося в природе в самородном состоянии: Способность бериллия отдавать два электрона с его внешней оболочки (*L*), образуя двухвалентный катион  $Be^{2+}$ , а бора отдавать три электрона (2 — с *s*, а 1 — с *p*-подгруппы), образуя  $B^{3+}$ , у углерода дополняется новым свойством: помимо отдачи четырех электронов (например, кислороду, при образовании  $CO_2$ ) углерод способен и принимать электроны (например, от водорода, образуя  $CH_4$ ), т. е. углерод способен не только окисляться, но и восстанавливаться, причем на

его внешней электронной оболочке в данном случае будет, как у инертного газа неона, восемь электронов. Чем меньше число электронов, полученных от восстановителя, требуется присоединить, чтобы получить восьмизлектронную оболочку, тем энергичнее протекает эта реакция: кислород соединяется с двумя атомами водорода значительно энергичнее, чем азот, а фтор с одним атомом водорода соединяется на свету даже со взрывом, тогда как кислород с водородом для такой (взрывной) реакции требуют нагревания. В равной степени, чем меньше число электронов требуется отдать, образуя ион по модели инертного газа, тем энергичнее протекает эта реакция.

Так, величина потенциала ионизации (энергии отрыва электронов от атома) составляет (в эв):



Соответственно величины «средства к электрону» выражаются такими цифрами: N — 0,0; O — 2,2; F — 3,63; P — 0,8; S — 2,4; Cl — 3,78 эв.

После заполнения 8 электронами серии *L* (2 в подгруппе *s* и 6 в подгруппе *p*), завершающейся неоном, следующий элемент натрий имеет один внешний электрон на серии *M*, двухвалентный магний имеет два внешних электрона, и т. д. до аргона включительно. Отличительными особенностями этого ряда является значительно более энергичное соединение кремния с кислородом, чем с водородом, этим он отличается от углерода. Сера отличается от кислорода не только значительно меньшей прочностью соединения с водородом, но и способностью давать шестивалент-

ные соединения катионного типа (фактически с ковалентным типом связи). Кислород этой способностью не обладает. Хлор в отличие от фтора также дает ряд окислов, образуя кислородсодержащие кислоты  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  и, хотя в этом ряду элементов в серии *M* существует подгруппа *d*, заполнение ее электронами происходит лишь со следующего периода, начинающегося после аргона, снова одновалентным кальцием, далее двухвалентным кальцием, электроны которых располагаются на подгруппе *s*, серии *N*. Однако у следующего элемента — скандия — его третий валентный электрон располагается не в подгруппе *p*, как в предшествовавших периодах, а в подгруппе *d* серии *M*. У титана, кроме двух электронов в подгруппе *s* серии *N*, в подгруппе *d* серии *M* располагается уже два электрона и т. д.

Таким образом, начиная со скандия, валентные электроны (два) располагаются в серии *N*, а остальные последовательно заполняют подгруппу *d* серии *M*, образуя элементы с достраивающимися электронными оболочками или, по удачному выражению Я. И. Михайленко, «обрамленные» элементы, внешняя оболочка которых состоит из «рамки» с двумя валентными электронами, а остальные валентные электроны располагаются на поверхности более глубокой серии *M*. Поэтому когда число валентных электронов достигает восьми, инертный газ не получается, так как эти восемь электронов расположены не на одной, а на двух разных электронных сериях, и «замкнутая» электронная оболочка из восьми электронов не образуется. Поэтому же вместо галогена в седьмой группе периодической системы располагается марганец — типичный металл,

образующий только катионы, а в шестой группе (вместо неметаллического аналога серы) — типичный металл хром. «Обрамленность» атомов придает им металличность, возрастает парамагнетизм вплоть до ферромагнетизма (железо).

Расположение валентных электронов на двух различных энергетических уровнях приводит к тому, что после титана, валентность которого отвечает группе периодической системы, у последующих элементов в природных соединениях преобладает валентность более низкая, обычно равная трем или двум. Так, трехвалентные соединения ванадия в природе преобладают над пятивалентными, хром встречается почти исключительно в трехвалентном состоянии; хроматы ( $\text{Cr}^{6+}$ ) являются редкими минералами. Марганец, железо, кобальт и никель в эндогенных условиях встречаются в двухвалентных соединениях, а железо образует трехвалентные, и только в поверхностной зоне марганец переходит в четырехвалентный, а кобальт изредка образует  $\text{Co}_2\text{O}_3$ .

После заполнения (у никеля) восьмью электронами подгруппы *d* серии *M* у последующего элемента — меди следующий электрон располагается на подгруппе *s* серии *N*, а два электрона, занимавшие это место от кальция до никеля включительно, переходят в подгруппу *d* серии *M*, полностью «укомплектовывая» электронами подгруппу *d*. На серии *M* в случае атома меди (и последующих за нею элементов) располагаются 18 электронов. Они не образуют такой устойчивой электронной конфигурации, как два или восемь электронов гелия, неона, аргона и др. и поэтому медь, в отличие от лития, натрия, калия, значительно пассивнее отдает свой внешний электрон, образуя сое-

динения типа  $\text{Cu}_2\text{O}$  или  $\text{CuI}$ . Более того, поскольку 18-электронная оболочка значительно менее устойчива, чем восьмизлектронная, медь способна даже из этих 18 электронов отдавать один из электронов, образуя наиболее распространенный катион  $\text{Cu}^{2+}$ , на внешней оболочке ( $M$  серии) которого располагаются 17 электронов. Химическая активность убывает от меди к серебру. В отличие от всех других металлов первой группы периодической системы у меди, серебра и золота, благодаря 18-электронной оболочке, возникает возможность их нахождения в природе в самородном состоянии.

Самородное состояние особенно характерно для золота, достаточно развито у серебра и меньше у меди. Если серебро встречается только в виде одновалентных соединений ( $\text{AgCl}$ ;  $\text{Ag}_2\text{S}$ ), то золото наряду с одновалентным  $\text{AuCl}$  образует более устойчивое трехвалентное соединение  $\text{AuCl}_3$  (или  $\text{HAuCl}_4$ ). Встречающиеся в природе теллуриды золота, например калаверит, приходится скорее рассматривать как интерметаллические соединения.

Находящиеся во второй группе периодической системы вместе со щелочноземельными элементами цинк, кадмий и ртуть являются химически значительно более пассивными. Пассивность возрастает от цинка к ртути. Это связано с тем, что отдавая окислителю свои два валентных электрона, цинк, кадмий и ртуть на поверхности своего двухвалентного катиона имеют не восемь, а 18 электронов. Более легкая восстановимость «18-электронных» ионов обусловила широкое получение из них металлов (в основном это цветные и «благородные» металлы).

В ряду элементов, начинающихся с цезия лантан повторяет строение

атома скандия и иттрия, т. е. имея два валентных электрона на серии  $P$ , он «достраивает» свой третий валентный электрон в подгруппе  $d$  серии  $O$ . Однако у последующих элементов электроны располагаются следующим образом: у церия в подгруппе  $4f$  серии  $N$  располагается не один, а два электрона, вместо отсутствующего одного в подгруппе  $5d$  электрона, далее происходит последовательное заполнение подгруппы  $4f$ , кроме  $\text{Gd}$  и  $\text{Lu}$ , у которых, как и у их предшественников, соответственно 7 и 14 электронов за счет заполнения одним электроном подгруппы  $5d$ .

Таким образом, валентность редких земель (или, иначе, лантаноидов), равная трем, обусловлена «внешними» валентными электронами, расположенными на  $P$ -,  $O$ -сериях.

Потеряв три валентных электрона, все редкоземельные элементы имеют во внешнем слое восемь электронов серии  $O$ , т. е. подобно калию, магнию, алюминию строят свои ионы по модели инертного газа. Внутри самой плеяды лантаноидов проявляется ряд особенностей, свойственных первым рядам периодической системы, а именно имитация периодичности, равной восьми.

Восьмым элементом в ряду лантаноидов является гадолиний, условно занимающий место неона или аргона. Перед ним происходит понижение валентности, как у галогенов (двухвалентные европий и самарий), а идущий за гадолинием тербий, подобно натрию или калию после инертного газа, имеет валентность на единицу больше (тербий образует окисел  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ; такой же окисел образует и празеодимий  $\text{Pr}_4\text{O}_7$ ).

Такая общность в электронном строении лантаноидов обуславливает их постоянное совместноехождение в природе и большие трудности

при их технологическом разделении.

Любопытна и еще одна закономерность в ряду лантаноидов. Элементы, одинаково удаленные от гадолиния, имеют сходную окраску своих солей, а именно: европий и тербий бесцветны; самарий и диспрозий — желтые соли; гольмий (и прометий?) — оранжевые; неодимий и эрбий — сиренево-розовые, празеодимий и тулий — зеленые; остальные — бесцветны. Гадолиний является своеобразным пограничным элементом между цериевыми и иттриевыми редкими землями.

Подобное же электронное строение внешних оболочек наблюдается и в ряду элементов, начинающихся актинием и заключающем все следующие за актинием элементы. Однако в ряду актиноидов вследствие более сложной постройки их атомов и большей удаленности от ядра в валентности участвуют не только  $s$ -электроны серии  $Q$  и один электрон серии  $P$ , но и  $f$ -электроны серии  $O$ , обуславливая валентность тория, равную четырем, протактиния, равную пяти, и валентность урана (и трансурановых элементов), равную шести, вследствие чего эти элементы прочно заняли свои места в 4, 5 и 6-ой группах периодической системы, хотя по существу они занимают в периодической системе место, аналогичное редкоземельным элементам, и являются «тяжелыми лантаноидами».

Подытоживая, можно сказать, что в зависимости от своего электронного строения все химические элементы могут быть разделены на элементы-восстановители, отдающие электроны и образующие катионы, и элементы-окислители, приобретающие электроны и образующие анионы.

С точки зрения строения атомов

элементы подразделяются таким образом.

I. Инертные газы, не участвующие в химических процессах, обладающих внешней 8-электронной оболочкой (у гелия 2-электронная).

II. Атомы, образующие ионы с 8-электронной оболочкой (K, Al, Sc, Mg, Ti, Ce, Th, U, F, O, Cl, S и др.).

III. Атомы, образующие ионы с 18-электронной оболочкой (Ag, Ga, Sn, Hg, Cd, In, Zn и др.).

IV. Атомы переходных элементов, занимающих промежуточное положение между двумя предыдущими группами (Mn, Fe, Co, Ni, Re, Pd, Pt и др.).

У гомологов, т. е. у элементов с одинаковым типом строения внешних электронных оболочек, но различными зарядами ядра, иначе говоря, у элементов одной и той же группы и подгруппы периодической системы, наблюдаются следующие закономерные изменения их химических свойств.

У элементов, образующих ионы с 8-электронной внешней оболочкой, химическая активность возрастает, потенциалы ионизации уменьшаются, переход из металлического состояния в окисное сопровождается закономерным возрастанием выделяющейся при этом энергии, например, от лития к натрию, калию, рубидию и цезию.

Объясняется это тем, что у более тяжелых гомологов с более сложно построенной электронной оболочкой внешний электрон более удален от притягивающего его положительно заряженного ядра и промежуточные слои электронов играют экранирующую роль — чем больше электронов между ядром и валентным электроном, тем слабее его связь с ядром, тем легче он отрывается, тем больше энергия реакции окисления.

Совершенно иначе обстоит дело у элементов с 18-электронной оболочкой. Отдавая свои внешние валентные электроны при образовании химических соединений, они не достигают столь желательной 8-электронной оболочки; у этих элементов (Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg и др.) химическая активность не возрастает, а понижается. (Нахождение в самородном состоянии в ряду Cu — Ag — Au возрастает с порядковым номером элемента.)

У элементов, присоединяющих электроны с образованием анионов с 8-электронными оболочками (F, Cl, Br, J, S, Se, Te), химическая активность (в отличие от Li, Na, K, Rb, Cs) убывает с увеличением порядкового номера из-за экранирующего действия электронных слоев, располагающихся между ядром, притягивающим присоединяющийся электрон (хотя имеющиеся электроны и компенсируют полностью его заряд). Поэтому интенсивность реакции соединения с водородом убывает от фтора к йоду и от серы к теллуру.

Что же касается окислительных реакций в том же ряду, то фтор окислов практически не образует ( $F_2O$  очень нестойкое соединение), кислородные кислоты хлора ( $HClO_3$  и  $HClO_4$  и др.) значительно менее стойки, чем соответствующие соединения иода. Кислородные соли хлора в минеральном мире неизвестны, а кислородные соединения иода представлены лаутаритом  $Ca(JO_3)_2$ , беллинджеритом  $3Cu(JO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , шварцemberгитом  $Pb(JO_3)_2 \cdot 6PbO \cdot PbCl_2$ .

Устойчивость высших окислов в гомологических рядах V, Nb, Ta; Cr, Mo, W; Mn, Tc?, Re увеличивается с порядковым номером (или, что то же самое, с увеличением атомного веса). Так, ванадий в эндогенных минералах и горных породах присутствует

только в виде трехвалентного соединения и только в зоне гипергенеза встречается в виде четырех- и пятивалентных соединений; хром обычно встречается только в виде трехвалентных соединений и очень редки в природе минералы шестивалентного хрома (крокоит  $PbCrO_4$ ).

Соединения шестивалентного молибдена типичны для зоны окисления, но и в эндогенных условиях он встречается, хотя и редко, в виде молибдохеелита  $Ca(Mo, W)O_4$  или даже повеллита  $CaMoO_4$ . Наконец, вольфрам и в эндогенных, и в экзогенных условиях встречается в виде шестивалентного (вольфрамит и шеелит) и очень редко в виде четырехвалентного (тунгстенит  $WS_2$ ). Если марганец в природе известен в виде двух-, трех- и четырехвалентных соединений, то рений, видимо, существует в виде четырех-, шести- и семивалентных соединений.

Для некоторых гомологических рядов элементов, образующих ионы с 18-электронной оболочкой, наблюдается обратная зависимость: галлий встречается в виде трехвалентных соединений, а таллий почти исключительно в виде одновалентных; олово — в основном в виде четырехвалентных соединений, а свинец — в виде двухвалентных и только очень редко в зоне окисления в виде четырехвалентного свинца (платнерита). Устойчивость пятивалентных соединений убывает от мышьяка к сурьме и висмуту. В природе висмут встречается только в виде трехвалентных соединений.

Необходимо коснуться и некоторых аномальных особенностей в химических свойствах элементов.

В ряду таллий — свинец — висмут валентности элементов ( $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ) не отвечают номеру периодической системы на две единицы,

иначе говоря, в валентностях этих элементов участвуют только электроны подгруппы *p* серии *P*, а два электрона подгруппы *s* в реакциях не участвуют, образуя слои из двух электронов, как бы (в грубых чертах) имитируя гелиевую электронную оболочку. Однако эта имитация гелиевой оболочки все-таки сказывается на химических свойствах таллия, свинца и висмута. Она проявляется в том, что одновалентный таллий сходен по своим свойствам со щелочными металлами (растворимая гидроокись) и в полевых шпатах, слюдах и карналлите таллий изоморфно замещает кадмий.

Свинец по многим своим свойствам сходен с кальцием. Трудная растворимость сульфата, изоморфизм свинца с барием, стронцием и кальцием — все это делает  $Pb^{2+}$  сходным с  $Ca^{2+}$ .

Наконец, трехвалентный висмут по характеру своей гидроокиси и фосфата имеет очень отдаленное свойство с некоторыми свойствами скандия.

Вторая аномалия в химических свойствах элементов заключается в том, что некоторые свойства лития, бериллия, бора сходны с таковыми магния, алюминия и кремния, т. е. элементов, имеющих на единицу большую валентность. Это проявляется например, в том, что литий, подобно магнию, образует трудно растворимые фтористую, углекислую и фосфорнокислую соли.

Бериллий, подобно алюминию, образует студенистую гидроокись  $Be(OH)_2$ , сходную с  $Al(OH)_3$ , и подобно последней растворяется в едких щелочах, образуя, например,  $K_2BeO_2$ , сходный с алюминатом  $K_3AlO_3$ . Бериллий образует очень стойкие фторобериллаты типа  $Na_2BeF_4$  подобно алюминию  $Na_3AlF_6$ . В ряде силикатов бе-

риллий играет роль, сходную с алюминием. Бор в отличие от всех остальных элементов своей группы периодической системы образует очень слабую борную кислоту, по ряду свойств сходную с кремневой кислотой. Подобно кремневой кислоте, образующей поликремневые кислоты, борная кислота образует полиборные кислоты: авогадрит  $KBF_4$  встречается, как и гиератит  $K_2SiF_6$ , в возгонах вулканов. Бороводород  $BH_3$  очень напоминает собой кремневодород  $SiH_4$ , а элементарный бор — элементарный кремний.

Такая кажущаяся «сдвинутость» элементов в периодической системе на одно место вправо обусловлена тем, что литий, бериллий и бор обладают сравнительно очень простым строением своего атома и два *s*-электрона серии *K* хотя и не участвуют в валентности, но влияют на свойства этих легких элементов как один дополнительно отданный электрон или же заряд ядра, скомпенсированный только двумя электронами, оказывает влияние на химические свойства ионов  $Li^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $B^{3+}$ , как бы придавая им один дополнительный положительный заряд и тем самым делая их сходными с  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ . Наконец, что касается частных аномалий, то обращает на себя внимание нахождение молибдена в эндогенных рудах и горных породах в виде сульфида (молибденита), в то время как его ближайшие аналоги хром и вольфрам в этих же условиях представлены кислородными соединениями, в основном хромитом и вольфрамитом.

В противоположность молибдену олово имеет явно выраженную склонность к образованию кислородного соединения — касситерита  $SnO_2$ , хотя свинец и стоящие справа и слева олова индий и сурьма являются ти-

пичными сульфидными элементами (для германия в более или менее равной степени характерна его форма нахождения в виде как сернистых, так и окисных соединений).

## 2. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КЛАССИФИКАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Геохимическая классификация элементов, предложенная В. М. Гольдшмидтом, проста, удобна и касается важнейших свойств элементов. В основу ее положены следующие признаки.

1. Классификация основана на электронном строении атомов и ионов, определяющем химические свойства элементов, а отсюда рассматриваемые группы элементов логично разделяются на элементы атмосферы, силикатных горных пород, сульфидных руд и самородных металлов и арсенидов.

2. Положение элементов на кривой атомных объемов (рис. 3). (Понятие «атомного объема», введенное еще Л. Мейером, представляет собой отношение атомного веса элемента к его удельному весу в твердом, а для газов в жидком состоянии.) На кривой атомных объемов элементы могут занимать максимальные, минимальные, нисходящие и восходящие участки кривой.

3. Магнитные свойства химических элементов: диамагнитные (медь, серебро, золото), парамагнитные (кислород, титан и др.) и ферромагнитные (обладающие собственным магнетизмом (железо, кобальт).

4. Специфическое химическое сродство к тем или иным элементам (это является следствием электронного строения атомов и связано с магнитными свойствами атомов). Для одних элементов наиболее характерны

окисные или галоидные соединения, для других — сульфидные, для третьих — арсенидные.

Исходя из этого В. М. Гольдшмидт все имеющиеся химические элементы разделил на несколько групп:

I. Атмофильные.

II. Литофильные.

III. Халькофильные.

IV. Сидерофильные.

I. Атмофильные элементы — элементы, характерные для атмосферы. Это — все инертные газы, азот и водород — восемь элементов (кислород, слагающий около 50% массы всей литосферы и 90% ее объема, к числу атмофильных элементов не относится).

Атмофильные элементы находятся в виде самостоятельных атомов (Ar, Ne) или молекул ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ). Внешняя оболочка атомов большинства из них состоит из восьми электронов. Они занимают высокое положение на кривой атомных объемов, элементы диамагнитны. Характерно «самородное» состояние, большинство из них химических соединений не образуют.

II. Литофильные элементы. Ионы этих элементов обладают 8-электронной (для верхнего ряда двухэлектронной) оболочкой. Элементы располагаются на убывающих участках кривой атомных объемов, большинство из них парамагнитно. Обычно они находятся в соединении с кислородом, фтором или хлором и с трудом искусственно восстанавливаются до элементарного состояния; удельные веса окисных или галоидных соединений невысоки (обычно от 2 до 4). Сюда относится 53 элемента: Li, Be, B, C, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, J, Cs, Ba, TR, Hf, Ta, W, At, Fr, Ra, Ac, Th, Pa, U.

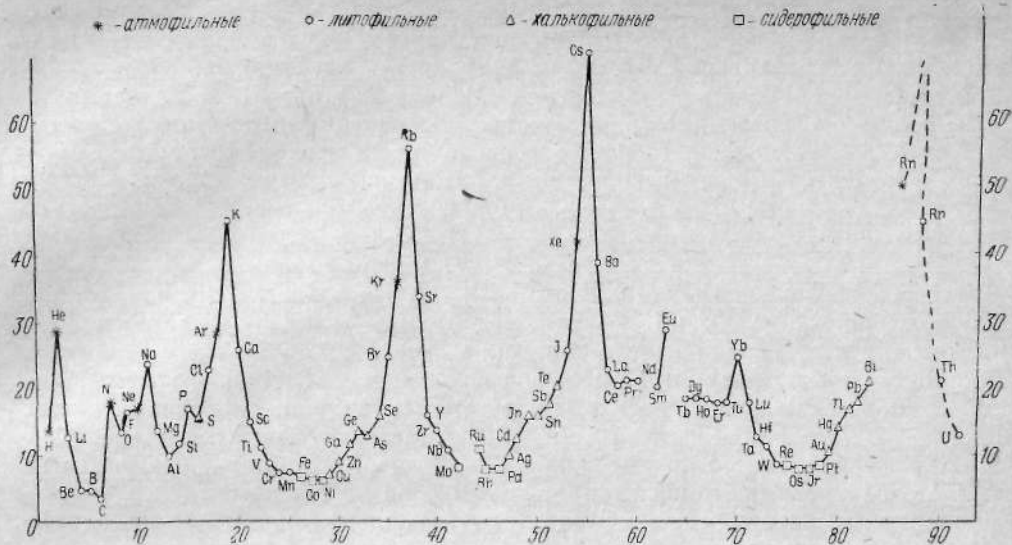


Рис. 3. Кривая атомных объемов

III. Халькофильные элементы («тиофильные», «любящие серу», термин предложен в 1954 г. Гиллебрандом).

Катионы этих элементов (кроме серы) имеют 18-электронную оболочку. Они располагаются на восходящих участках кривой атомных объемов, диамагнитны, причем диамагнетизм у гомологов возрастает с порядковым номером. Наиболее характерны соединения с серой, селеном и теллуром. Некоторые (особенно золото, серебро, частично ртуть, висмут, мышьяк) встречаются и в свободном («самородном») виде.

Характерна растворимость сульфидов халькофильных элементов в расплавленном моносulfиде железа и образование соединений типа сульфосолей, например  $\text{CuBiS}_2$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ,  $\text{PbSb}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ .

К числу 19 халькофильных (тиофильных) элементов относятся: S, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Ag, Cd, In,

Sn, Sb, Te, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po.

IV. Сидерофильные («сидерос» — метеорное железо) элементы образуют катионы с доэлектронной оболочкой («обрамленные» элементы), причем обычно максимальная валентность встречающихся в природе соединений этих элементов далеко не достигает их валентности согласно периодической системе. Располагаются они на участках минимальных значений кривой атомных объемов, элементы парамагнитные и ферромагнитные. Из химических соединений характерны арсениды  $\text{PtAs}_2$ ,  $\text{NiAs}$ ,  $\text{CoAs}_2$ ,  $\text{FeAs}_2$  и типично самородное состояние, особенно для Ir, Rh, Pt, в метеоритах известно также и никелистое железо.

К числу 11 сидерофильных элементов относятся: Fe, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt.

Геохимическая классификация В. М. Гольдшмидта была детализи-



рована Э. Садецки-Кардошем (1955), который предлагает такую классификацию:

1. Сидерофильные элементы Fe, Co, Ni, Pt-группа, Au.

2. Сульфохалькофильные

3. Оксихалькофильные

кроме Au то же, что и у Гольдшмидта

4. Литофильные (в более узком смысле).

5. Тяжелые пегматофильные Sc, Y, TR, Th, U, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re.

6. Седиментофильные

7. Атмофильные

инертные газы.

В. И. Вернадским (1934) была предложена такая геохимическая классификация элементов:

1. Благородные газы He, Ne, Ar, Kr, Xe.

2. Благородные металлы Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au.

3. Циклические элементы H, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe,

Co, Ni, Cu, Zn, Ge (?), As, Se, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Ba, Hf, W, Re, Hg, Tl, Pb, Bi.

4. Рассеянные элементы Li, Sc, Ga, Br, Rb, Y, Nb, In, J, Cs, Ta.

5. Сильно радиоактивные Po, Rn, Ra, Ac, Th, Pa, U.

6. Элементы редких земель La—Lu.

А. Е. Ферсман, не производя расчленения элементов по группам на периодической системе элементов, отмечал химические элементы, типичные для магм:

1. Ультраосновных магм Cu, Ti, V, Mg, Fe, Co, Ni, Ca, Na, Si, P, S, Cl и платиноиды.

2. Средних и основных магм Na, Ca, Mg, Al, Si, P, S, Sr, Ba.

3. Гранитных пегматитов и пневматолитов Si, Al, K, Li, Rb, Cs, Sn, Nb, Ta, F, TR, Th, U, В, Be.

4. Нефелин-снейтовых магм Na, Al, P, Cl, Ti, Zr, TR, Ca, Sr, Mn, и др.

5. Сульфидных месторождений — все халькофильные элементы, а также Fe, Co, Ni, Mo, Re.

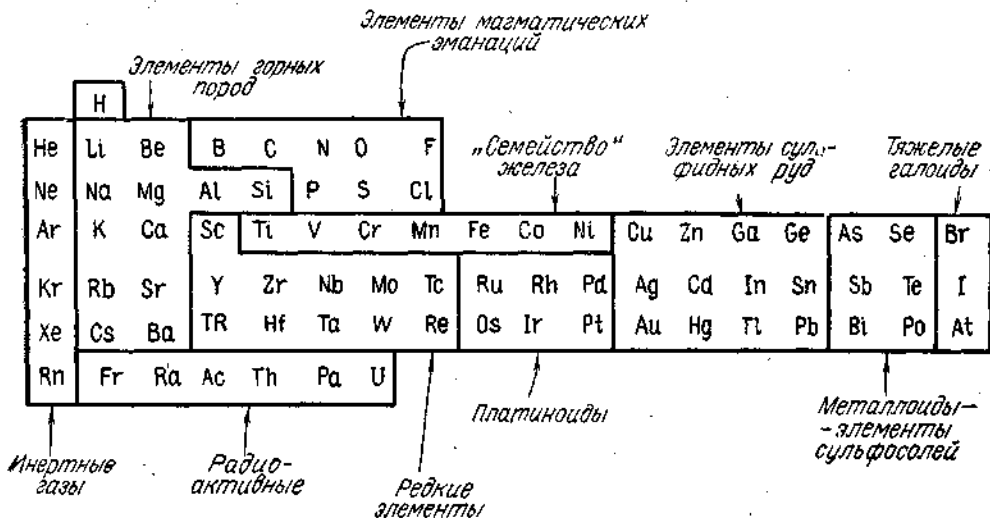


Рис. 4. Геохимическая классификация элементов в зависимости от их положения в периодической системе

Для наглядности каждая из этих групп на периодической системе отмечалась отдельно, потому что при совместном нанесении они неизбежно перекрывались.

В известной степени такого перекрытия постарался избежать А. Н. Заварицкий (1950), который на периодическую систему в развернутом виде нанес отдельные поля элементов (рис. 4):

- 1) особое положение занимает водород;
- 2) группа благородных газов;
- 3) группа элементов горных пород — литофильные элементы 1 и 2-ой групп периодической системы, алюминий, кремний и другие;
- 4) элементы магматических эманаций В, С, N, O, F, P, S, Cl;
- 5) элементы «семейства» железа Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni;
- 6) редкие элементы Sc, Y, Tr, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re;
- 7) радиоактивные от франция до урана;
- 8) платиноиды;
- 9) группа металлических элементов от меди до свинца;

10) металлоидные металлогенные (элементы «сульфокислот») As, Sb, Bi, Se, Te, Po;

11) тяжелые галоиды Br, J, At.  
А. Н. Заварицкий подчеркивает зависимость свойств элементов и их нахождения в земной коре от положения элементов в периодической системе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вернадский В. И. Очерки геохимии. Л. — М., ОНТИ, 1934.
- Заварицкий А. Н. Введение в петрохимию изверженных пород. Изд. АН СССР, 1950.
- Киреев В. А. Курс физической химии. М., Госхимиздат, 1955.
- Михайленко Я. И. Периодическая система элементов с точки зрения строения атомов. Л., изд-во КВВУЧ, 1932.
- Щербина В. В. Геохимия. М., изд. АН СССР, 1939.
- Goldschmidt V. M. Geochemistry. Edit. by Muir, Oxford, 1954.
- Hillebrand. Econ. Geol., 49, N 8, 1954.
- Rankama K., Sahama Th. G. Geochemistry. Chicago, 2 Ed., 1952.
- Szàdeczky-Kardoss E. Geokémia. Akad. Kiado, Budapest, 1955.

### Глава V

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ИЗОМОРФИЗМ

### 1. ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ГЕОХИМИИ РАЗМЕРОВ АТОМОВ И ИОНОВ

Строение электронных оболочек атомов определяет многие существенные химические свойства элементов. Однако кислотные или щелочные свойства, растворимость, летучесть, возможности взаимозамещения элементов в кристаллах (и, в частности, в случае разновалентных ионов) не могут быть объяснены только электронным строением. Величины атомов и ионов в сочетании с валент-

ностями элементов объясняют и эти их особенности.

Точные размеры атомов и ионов могли быть получены после того, как научились определять структуру кристаллических решеток и их параметры. В 1912 г. Фридрих, Книппинг и Лауэ открыли явление дифракции рентгеновских лучей кристаллической решеткой. В 1913 г. В. Л. Брэгг опубликовал данные первого структурного анализа NaCl и в 1920 г. сделал первую попытку определить размеры атомов, причем

КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА  
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СООТНОШЕНИЯ  
РАЗМЕРОВ ИОНОВ

Соотношение радиусов катиона ( $r_k$ ) и аниона ( $r_a$ )		Тип сочленения соприкасающихся шаров	Координационное число
$r_k : r_a$	$r_a : r_k$		
0,15	6,45	Друг против друга («газель»)	2
0,155	6,45	Треугольник	3
0,225	4,45	Тетраэдр	4
0,414	2,41	Октаэдр	6
0,732	1,37	Куб	8
1		Плотнейшая кубическая или гексагональная упаковка	12

на основе исследований строения кристаллических решеток он считает атомы и ионы шарообразными и для разных элементов, обладающих разными размерами. Сумма радиусов атомов может быть выведена из расстояний между их центрами. В 1921 г. П. Ниггли попытался выявить соотношение между величинами атомов или ионов и указал на зависимость их размера от положения в периодической системе. В 1922 г. А. Магнус, основываясь на представлении о плотнейшей упаковке в кристаллах шарообразных атомов разных размеров, чисто геометрически установил предельные соотношения для числа атомов (или ионов) большего размера, сочленяющихся в кристалле с числом атомов (или ионов) меньшего размера. Эти числа в кристаллохимии называются координационными (табл. 16).

После того как в 1923 г. Я. А. Вазашерна при помощи рефрактометрических исследований получил ионные радиусы для  $F^- = 1,33 \text{ \AA}$  ( $\text{\AA} = 10^{-8} \text{ см}$ ) и для  $O^{2-} = 1,32 \text{ \AA}$ , ионные радиусы смогли быть измерены для катионов, дающих соединения с O и F, т. е. практически для всех катионов и анионов.

В. М. Гольдшмидтом с В. Г. Захарпасеном и другими за период 1922—1926 гг. опубликованы сведения об эффективных (т. е. реально измеренных) атомных и ионных радиусах. Все более поздние исследования позволили несколько уточнить первоначальные данные без их существенного изменения, хотя в отдельных случаях «гольдшмидтовские» радиусы лучше современных объясняют некоторые факты (например, флюоритовый тип  $UO_2$  отвечает величинам ионных радиусов по Гольдшмидту).

В 1927 г. Л. Полингом в США на

основе квантовой теории теоретически были рассчитаны величины ионных радиусов, которые оказались в большинстве случаев очень близки к величинам, измеренным Гольдшмидтом и др. (табл. 17).

Позднее величины некоторых ионных радиусов были пересмотрены и на основании новых исследований изменены (в большинстве случаев эти изменения незначительны).

В 1949 г. А. Ф. Капустинским и К. Б. Яцимирским для кислород- и фторсодержащих анионов типа  $RO_4$ ,  $RO_3$  и  $RF_4$  по термохимическим данным вычислены величины ионных радиусов (табл. 18).

Рассмотрение таблиц атомных и ионных радиусов позволяет сделать следующие выводы.

1. Величины атомных радиусов колеблются от  $0,46 \text{ \AA}$  у водорода (по Аренсу) до  $2,62 \text{ \AA}$  у цезия (по Аренсу)

Таблица 17

ВЕЛИЧИНЫ ИОННЫХ РАДИУСОВ (в Å)  
ПО РАЗНЫМ АВТОРАМ \*

Ион	В. М. Гольдшmidt, 1926 г.	Л. Полинг, 1927 г.	В. Захарьинсон, 1931 г.	Н. В. Белов и Г. В. Боний, 1949 г.	Л. Г. Арнс, 1952 г.
H <sup>1+</sup>	—	—	—	—	0,46
H <sup>1+</sup>	1,27	—	1,36	1,36	—
Li <sup>1+</sup>	0,78	0,60	0,68	0,68	0,68
Na <sup>1+</sup>	0,98	0,95	0,98	0,98	0,97
K <sup>1+</sup>	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33
Rb <sup>1+</sup>	1,49	1,48	1,48	1,49	1,47
Cs <sup>1+</sup>	1,65	1,69	1,67	1,65	1,67
Fr <sup>1+</sup>	—	—	—	—	1,80
Be <sup>2+</sup>	0,34	0,31	0,39	—	0,35
Mg <sup>2+</sup>	0,78	0,65	0,71	0,74	0,66
Ca <sup>2+</sup>	1,06	0,99	0,98	1,04	0,99
Sr <sup>2+</sup>	1,27	1,13	1,15	1,20	1,12
Ba <sup>2+</sup>	1,43	1,35	1,31	1,38	1,34
Ra <sup>2+</sup>	—	—	—	1,44	1,43
B <sup>3+</sup>	—	0,20	0,24	(0,20)	0,23
Al <sup>3+</sup>	0,57	0,50	0,55	0,57	0,51
Sc <sup>3+</sup>	0,83	0,81	0,78	0,83	0,81
Y <sup>3+</sup>	1,06	0,93	0,93	0,97	0,92
La <sup>3+</sup>	1,22	1,15	1,06	1,04	1,14
Ce <sup>3+</sup>	1,18	—	—	1,02	1,07
Ce <sup>4+</sup>	1,02	1,01	0,89	0,88	0,94
Pr <sup>3+</sup>	1,16	—	—	1,00	1,06
Pr <sup>4+</sup>	1,00	—	—	—	0,92
Nd <sup>3+</sup>	1,15	—	—	0,99	1,04
Sm <sup>3+</sup>	1,13	—	—	0,97	1,00
Eu <sup>3+</sup>	1,13	—	—	0,97	0,98
Gd <sup>3+</sup>	1,11	—	—	0,94	0,97
Tb <sup>3+</sup>	1,09	—	—	0,89	0,93
Tb <sup>4+</sup>	0,89	—	—	—	0,81
Dy <sup>3+</sup>	1,07	—	—	0,88	0,92
Ho <sup>3+</sup>	1,05	—	—	0,86	0,91
Er <sup>3+</sup>	1,04	—	—	0,85	0,89
Tm <sup>3+</sup>	1,04	—	—	0,85	0,87
Yb <sup>3+</sup>	1,00	—	—	0,81	0,86
Lu <sup>3+</sup>	0,99	—	—	0,80	0,85
Ac <sup>3+</sup>	—	—	—	1,11	1,18

\* Новые данные для ионных радиусов элементов для различных координационных чисел (от 2 до 12) даны в работе E. I. W. Whittaker, R. Muntus (1970).

Продолжение табл. 17

Ион	В. М. Гольдшmidt, 1926 г.	Л. Полинг, 1927 г.	В. Захарьинсон, 1931 г.	Н. В. Белов и Г. В. Боний, 1949 г.	Л. Г. Арнс, 1952 г.
C <sup>4+</sup>	0,15	0,15	0,19	0,2 (0,15)	0,16
Si <sup>4+</sup>	0,39	0,41	0,44	0,39	0,42
Ti <sup>2+</sup>	—	—	—	0,78	—
Ti <sup>3+</sup>	0,69	—	—	0,69	0,76
Ti <sup>4+</sup>	0,64	0,68	0,62	0,64	0,68
Zr <sup>4+</sup>	0,87	0,80	0,79	0,82	0,79
Hf <sup>4+</sup>	0,86	—	—	0,82	0,78
Th <sup>4+</sup>	1,10	—	—	0,95	1,02
N <sup>3+</sup>	—	—	—	(N <sup>3+</sup> = 1,48)	0,16
N <sup>5+</sup>	0,10	0,11	—	0,15	0,13
P <sup>3+</sup>	—	—	—	—	0,44
P <sup>5+</sup>	0,3—	0,34	—	0,35	0,35
V <sup>2+</sup>	—	—	—	0,72	0,88
V <sup>3+</sup>	0,65	—	—	0,67	0,74
V <sup>4+</sup>	0,61	—	—	0,61	0,63
V <sup>5+</sup>	0,4	0,59	—	0,4	0,59
Nb <sup>4+</sup>	0,69	—	—	0,67	0,74
Nb <sup>5+</sup>	0,69	0,70	—	0,66	0,69
Ta <sup>5+</sup>	—	—	—	(0,66)	0,68
Pa <sup>4+</sup>	—	—	—	0,91	0,98
Pa <sup>5+</sup>	—	—	—	—	0,89
Cr <sup>2+</sup>	—	—	—	0,83	—
Cr <sup>3+</sup>	0,65	—	—	0,64	0,63
Cr <sup>6+</sup>	0,3—	0,52	—	0,35	0,52
Mo <sup>4+</sup>	0,4	—	—	0,68	0,70
Mo <sup>6+</sup>	0,68	—	—	0,65	0,62
W <sup>4+</sup>	0,68	—	—	0,68	0,70
W <sup>6+</sup>	—	—	—	0,65	0,62
U <sup>3+</sup>	1,21	—	—	1,04	—
U <sup>4+</sup>	1,05	—	—	0,89	0,97
U <sup>6+</sup>	0,79	—	—	—	0,80
Mn <sup>2+</sup>	0,91	—	—	0,91	0,80
Mn <sup>3+</sup>	(0,70)	—	—	0,70	0,66
Mn <sup>4+</sup>	0,52	—	—	0,52	0,60
Mn <sup>7+</sup>	—	—	—	(0,46)	0,46
Tc <sup>7+</sup>	—	—	—	—	0,56
Re <sup>4+</sup>	—	—	—	—	0,72
Re <sup>6+</sup>	—	—	—	0,52	—
Re <sup>7+</sup>	—	—	—	—	0,56
Fe <sup>2+</sup>	0,83	—	—	0,80	0,74
Fe <sup>3+</sup>	0,67	—	—	0,67	0,64
Co <sup>2+</sup>	0,82	—	—	0,78	0,72

Ион	В. М. Гольдшмидт, 1926 г.	Л. Полинг, 1927 г.	В. Захарясен, 1931 г.	Н. В. Белов и Г. В. Бонин, 1949 г.	Л. Г. Аренс, 1952 г.
Co <sup>3+</sup>	—	—	—	0,64	0,63
Ni <sup>2+</sup>	0,78	—	—	0,74	0,69
Ru <sup>4+</sup>	0,65	—	—	0,62	0,67
Rh <sup>3+</sup>	0,69	—	—	0,75	0,68
Rh <sup>4+</sup>	—	—	—	0,65	—
Pd <sup>2+</sup>	—	—	—	—	0,80
Pd <sup>4+</sup>	—	—	—	0,64	0,65
Os <sup>4+</sup>	0,67	—	—	0,65	0,65
Os <sup>6+</sup>	—	—	—	—	0,69
Ir <sup>4+</sup>	0,66	—	—	0,65	0,68
Pt <sup>2+</sup>	—	—	—	—	0,80
Pt <sup>4+</sup>	—	—	—	0,64	0,65
Cu <sup>1+</sup>	—	—	—	0,98	0,96
Cu <sup>2+</sup>	—	0,96	—	0,80	0,72
Ag <sup>1+</sup>	1,13	1,26	—	1,13	1,26
Au <sup>1+</sup>	—	1,37	—	(1,37)	1,37
Au <sup>3+</sup>	—	—	—	—	0,85
Zn <sup>2+</sup>	0,83	0,74	—	0,83	0,74
Cd <sup>2+</sup>	1,03	0,97	—	0,99	0,97
Hg <sup>2+</sup>	1,12	1,10	—	1,12	1,10
Ga <sup>3+</sup>	0,62	0,62	—	0,62	0,62
In <sup>3+</sup>	0,92	0,81	—	0,92	0,81
Tl <sup>1+</sup>	1,49	—	—	1,49	1,47
Tl <sup>3+</sup>	1,05	0,95	—	1,05	0,95
Ge <sup>2+</sup>	—	—	—	0,65	0,73
Ge <sup>4+</sup>	0,44	0,53	—	0,44	0,53
Sn <sup>2+</sup>	—	—	—	1,02	0,93
Sn <sup>4+</sup>	0,74	0,71	—	0,67	0,71
Pb <sup>2+</sup>	1,32	—	—	1,26	1,20
Pb <sup>4+</sup>	0,84	0,84	—	0,76	0,84
As <sup>3+</sup>	0,69	—	—	0,69	0,58
As <sup>5+</sup>	—	—	—	(0,47)	0,46
Sb <sup>3+</sup>	0,90	—	—	0,90	0,76
Sb <sup>5+</sup>	—	—	—	0,62	0,62
Bi <sup>3+</sup>	—	—	—	1,20	0,96
Bi <sup>5+</sup>	—	—	—	(0,74)	0,74
O <sup>2-</sup>	1,32	—	1,40	1,36	1,32
S <sup>2-</sup>	1,74	—	1,85	1,82	1,74
S <sup>0</sup>	1,04	—	—	—	1,04
S <sup>4+</sup>	—	—	—	—	0,37
S <sup>6+</sup>	0,34	0,29	—	0,29	0,30
Se <sup>2-</sup>	1,91	—	1,96	1,93	1,91
Se <sup>0</sup>	1,13	—	—	—	1,16
Se <sup>4+</sup>	—	—	—	0,69	0,50
Se <sup>6+</sup>	0,3— 0,4	0,42	—	0,35	0,42

Ион	В. М. Гольдшмидт, 1926 г.	Л. Полинг, 1927 г.	В. Захарясен, 1931 г.	Н. В. Белов и Г. В. Бонин, 1949 г.	Л. Г. Аренс, 1952 г.
Te <sup>2-</sup>	2,11	—	2,18	2,11	2,11
Te <sup>0</sup>	1,33	—	—	—	1,43
Te <sup>4+</sup>	0,89	—	—	0,89	0,70
Te <sup>6+</sup>	—	—	—	0,56	0,56
Po <sup>6+</sup>	—	—	—	—	0,67
Fl <sup>-</sup>	1,33	—	1,33	1,33	1,33
Cl <sup>-</sup>	1,81	—	1,81	1,81	1,81
Cl <sup>0</sup>	1,07	—	—	—	1,07
Cl <sup>5+</sup>	—	—	—	—	0,34
Cl <sup>7+</sup>	—	—	—	0,26	0,27
Br <sup>-</sup>	1,96	—	1,96	1,96	1,96
Br <sup>0</sup>	1,19	—	—	—	1,19
Br <sup>5+</sup>	—	—	—	—	0,47
Br <sup>7+</sup>	—	—	—	0,39	0,39
I <sup>-</sup>	2,20	—	2,19	2,20	2,20
I <sup>0</sup>	1,36	—	—	—	1,36
I <sup>5+</sup>	0,94	—	—	—	0,62
I <sup>7+</sup>	—	—	—	0,50	0,50
At <sup>7+</sup>	—	—	—	—	0,62

и около 2,74 Å у франция, тогда как величины ионных радиусов колеблются от 0,08 (у F<sup>7+</sup>) или из реально встречающихся в природе ионов от 0,13 Å у N<sup>5+</sup> (по Аренсу) (по В. М. Гольдшмидту — 0,11 Å) до 2,20 Å у иона I<sup>-</sup>.

2. Величины атомных радиусов в зависимости от координационных чисел 12; 8; 4; 3; 1 соответственно будут: 1,00; 0,97; 0,88; 0,81; 0,72.

3. Ионные радиусы элементарных анионов (O<sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> и др., образовавшихся при присоединении электронов к атому) всегда больше атомных радиусов ( $r_a S^0 = 1,04 \text{ Å}$ ;  $r_i S^{2-} = 1,74 \text{ Å}$  по В. М. Гольдшмидту), а радиусы катионов (образовавшихся в результате отдачи атомом валент-

ВЕЛИЧИНЫ ИОННЫХ РАДИУСОВ (в Å) КОМПЛЕКСНЫХ АНИОНОВ,  
 ВЫЧИСЛЕННЫЕ ПО ТЕРМОХИМИЧЕСКИМ ДАННЫМ  
 (ЯЦИМПСКИЙ, 1951)

	Группы					
	II	III	IV	V	VI	VII
Ионы и их размеры	$\text{BeF}_4^{2-}$ 2,45	$\text{BO}_3^{3-}$ 1,91	$\text{CO}_3^{2-}$ 1,85	$\text{NO}_3^-$ 1,89	$\text{O}_2^{2-}$ 1,80	—
		$\text{BF}_4^-$ 2,28	$\text{HCO}_3^-$ 1,58	—	—	$\text{ClO}_4^-$ 2,00
			$\text{SiO}_4^{4-}$ 2,40	$\text{PO}_3^{3-}$ 2,38	$\text{SO}_4^{2-}$ 2,3	$\text{ClO}_4^-$ 2,36
				—	$\text{CrO}_4^{2-}$ 2,4	$\text{MnO}_4^-$ 2,40
				$\text{AsO}_4^{3-}$ 2,48	$\text{SeO}_4^{2-}$ 2,43	—
				—	$\text{MoO}_4^{2-}$ 2,54	—
				$\text{SbO}_4^{3-}$ 2,60	$\text{TeO}_4^{2-}$ 2,54	$\text{JO}_4^-$ 2,49
				$\text{BiO}_4^{3-}$ 2,68	$\text{WO}_4^{2-}$ 2,57	—

ных электронов) меньше атомного радиуса ( $r_a\text{Fe}^0 = 1,26 \text{ Å}$ ;  $r_i\text{Fe}^{2+} = 0,83 \text{ Å}$ ;  $r_i\text{Fe}^{3+} = 0,67 \text{ Å}$  по В. М. Гольдшмидту). При этом радиусы анионов возрастают: от серы (1,74 Å) к хлору (1,81 Å); от селена (1,91 Å) к бромю (1,96 Å); от теллура (2,11 Å) к йоду (2,20 Å).

4. В подгруппах периодической системы с одинаково построенными ионами величины радиусов возрастают с порядковыми номерами элементов.

5. В пределах одного и того же ряда периодической системы ионные радиусы убывают с переходом к соседнему элементу с большим положительным зарядом.

6. В пределах плеяды редкоземельных элементов (лантаноидов), а также актиноидов наблюдается закономерное плавное уменьшение ионного радиуса от лантана до лютеция (от 1,22 до 0,99 Å по Гольдшмидту;

от 1,14 до 0,85 Å по Аренсу или от 1,04 до 0,80 Å по Н. В. Белову и Г. Б. Бокию) и от актиния до америция (от 1,18 до 1,07 Å по Аренсу; от 1,11 до 1,00 Å по Белову и Бокию).

7. В результате «лантаноидного сжатия» ионные радиусы элементов, следующих после редких земель — гафния, тантала, вольфрама, не отличаются от своих более легких аналогов — циркония, ниобия и молибдена.

8. Величины атомных и ионных радиусов следуют общей периодичности и зависят от электронного строения атома.

А. Е. Ферсманом отмечено возрастание величины ионных радиусов в пределах любой группы периодической системы элементов в вертикальном направлении и убывание в горизонтальных рядах системы с увеличением валентности.

Следовательно, должно быть направление с более или менее одинаковыми ионными радиусами. Такое направление в таблице Менделеева оказалось диагональным — слева сверху направо вниз и иллюстрируется следующими рядами:

Li <sup>1+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Sc <sup>3+</sup>	Zr <sup>4+</sup>	Ta <sup>5+</sup>
0,78	0,78	0,83	0,87	0,69
Na <sup>1+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Y <sup>3+</sup>	Th <sup>4+</sup>	
0,98	1,06	1,06	1,10	
K <sup>1+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	La <sup>3+</sup>		
1,33	1,43	1,22		

Эту особенность — близость ионных радиусов — А. Е. Ферсман назвал «законом диагональных рядов».

Близость размеров ионов (особенно хорошо прослеживаемая у литофильных элементов) и поляризации ионных свойств ионов обуславливает возможность их изоморфного замещения, в данном случае гетероэвалентного.

## 2. ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Данные о величинах ионных радиусов приводят к мысли о несжимаемых шарах, размер которых определяется величиной ионного радиуса.

Однако говорить о правильной шарообразной форме, видимо, можно для атомов инертных газов, для атомов металлов, создающих кубическую или гексагональную плотнейшие упаковки с координационным числом 12, и в лучшем случае для 8-электронных ионов, образующих высококоординационные решетки типа CsCl или NaCl.

Обычно в плотной кристаллической решетке между катионом и анионом происходит следующее взаимодействие: положительно заряженное ядро катиона, не компенсированное расположенными вокруг него электронами, стремится притянуть электронные оболочки аниона с их избыточным отрицательным зарядом, а

оттолкнуть одноименно положительно заряженное ядро аниона.

Чем выше заряд катиона и чем меньше его размер, т. е. чем ближе ядро к электронной оболочке аниона, тем сильнее действие поляризации, выражающееся в искажении правильной шарообразной формы иона в форму «сплющенного» шара, двухосного или трехосного эллипсоида, в грушевидную и т. д. деформированные фигуры. Чем больше размер аниона и его отрицательный заряд, тем сильнее деформация, потому что с увеличением размера аниона связь присоединенного к нему избыточного электрона с ядром убывает обратно пропорционально квадрату радиуса расстояния между электроном и ядром. Естественно, что один избыточный электрон у аниона будет удерживаться прочнее, чем два: деформируемость катионом двухвалентного аниона теллура значительно выше, чем почти разновеликого с ним одновалентного аниона йода.

В более симметричных кристаллических решетках поляризация слабее, чем в менее симметричных, в то же время степень симметричности зависит от поляризации и свойств (валентность, размеры, строение электронных оболочек) ионов, слагающих данную решетку.

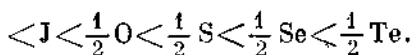
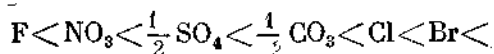
Литофильные ионы (с 8-электронными оболочками) вызывают меньшую поляризацию, чем ионы с дистраивающимися электронными оболочками (типа железа). Халькофильные ионы (с 18-электронными оболочками) и особенно с большими порядковыми номерами и высоковалентные (золото, трехвалентный таллий, висмут, четырехвалентный свинец) вызывают наиболее сильную поляризацию. При этом различают поляризующее действие катиона и поляризуемость аниона; однако, как

было сказано выше, поляризуемостью обладают и катионы. Присутствие иона щелочного металла, играющего роль катиона комплексных соединений и находящегося во внешней координационной сфере, вызывает явление деполаризации или даже контрполярзации, нейтрализует в известной степени очень сильное поляризующее действие центрального высокочargedного иона комплексного аниона. (Например, калий деполаризует в соединении  $K_2SiF_6$  поляризующее действие на фтор кремния).

Таким образом, поляризация заключается в изменении правильной шарообразной формы иона под влиянием электрического поля, причем деформация иона в результате поляризации это не только перемещение электронного облака по отношению к ядру, но и изменение его формы.

Ван Аркель формулирует это так: «Склонность к поляризации есть мера легкости, с которой все электронное облако может быть деформировано».

Если главные анионы расположить по степени их деформируемости, то они образуют такой ряд (по Фаянсу):



В результате поляризации происходят некоторые изменения.

1. Некоторые химические соединения становятся неустойчивыми, а именно те, у которых поляризующая способность очень велика (халькофильные и платиноидные элементы).

В качестве примеров можно указать на очень легкую восстановимость золота и платиновых металлов из их соединений.

Соединения  $Bi^{5+}$ ,  $Pb^{4+}$ ,  $Tl^{3+}$  вследствие поляризации становятся неустойчивыми и переходят в соединения более низкой валентности  $Bi^{5+} \rightarrow Bi^{3+}$ ;  $Pb^{4+} \rightarrow Pb^{2+}$ ;  $Tl^{3+} \rightarrow Tl^{1+}$ .

2. Изменения характера связи от типичной ионной к атомно-молекулярной (ковалентной).

Уменьшение межуатомных расстояний при переходе к катионам меньших размеров и вследствие поляризации приводит к тому, что внешние электроны аниона настолько приближаются к ядру катиона, что становятся принадлежащими как аниону, так и катиону, т. е. отмечается ковалентная связь. Примером может служить  $CO_2$ , в которой валентные электроны одинаково принадлежат как углероду, так и кислороду, поэтому можно говорить лишь о молекуле  $CO_2$ , но не об ионах  $C^{4+}$  и  $O^{2-}$ . То же можно сказать об  $NO_2$ ,  $BF_3$ ,  $SiF_4$ ,  $PCl_5$ ,  $SO_2$  и других.

Переход от ионного характера связи к ковалентному сопровождается значительным увеличением летучести соединений и резким падением их электропроводности в расплавленном состоянии. На рис. 5 правее и выше ломаной линии показаны летучие хлористые и фтористые соединения.

3. Изменение типа кристаллических решеток и уменьшение координационного числа является также

Li	Be	B	C			
Na	Mg	Al	Si	P		
		Ca	Sc	Ti	V	Cr
			Y	Zr	Nb	Mo
			Ta	Hf	Ta	W

Рис. 5. Летучесть фтористых и хлористых соединений

Область летучих фторидов — правее черной линии; область летучих хлоридов — правее пунктирной линии



ОКРАСКА СОЛЕЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Элемент	Окись	Сульфид	Селенид	Теллурид
Цинк Кадмий Ртуть	Белая Коричневая Желтая	Белый Желтый Красный или черный	Желтый Красный Черный	Красный Черный »

проявлением поляризации. Рассмотрим ряд соединений, образованных ионами одинакового или почти одинакового размера, но с увеличивающейся поляризацией  $CsCl \rightarrow KF \rightarrow C$  (алмаз) (координационные числа соответственно 8, 6, 4).

Обычно с увеличением поляризации наблюдается такое изменение типов решетки: ионная  $\rightarrow$  слоистая  $\rightarrow$  молекулярная.

4. Уменьшение растворимости в результате поляризации объясняется уменьшением межатомных расстояний, отвечающих нормальным размерам катиона и аниона. В качестве примера могут быть рассмотрены галоидные соли серебра, таллия, ртути, свинца, у которых поляризация возрастает от фтористой к хлористой, к бромистой и иодистой.

5. Соотношение между поляризацией и окраской соединений наглядно проявляется у многих солей, причем кислород поляризуется сильнее, чем гидроксил.

Очень наглядно усиление окраски в ряду сульфидов, селенидов и теллуридов халькофильных элементов (табл. 19).

В нижнем ряду периодической системы у халькофильных элементов окраска гидридов меняется следующим образом:  $AuH$  — лимонно-желтый,  $HgJ_2$  — ярко-красный,  $TlJ_3$  — черный. Окраска окислов всегда темнее, чем соответствующих гидроокислов.

### 3. ПРИРОДА СВЯЗИ

Природу химической связи рассматривает химическая физика, физика твердого тела, отчасти кристаллохимия.

Здесь мы только вкратце коснемся различных видов связей в кристаллах.

1. Ионная связь, проявленная в кристаллах  $NaCl$ ,  $CsCl$ ,  $CaF_2$  и других соединений.

2. Ковалентная связь, проявленная в алмазе, карбиде кремния  $SiC$ , нитриде бора  $BN$ .

3. Ван-дерваальсовская (межмолекулярная), удерживающая молекулы  $CO_2$ ,  $TiCl_4$ ,  $SiF_4$  при низких температурах в их кристаллах.

4. Металлическая, проявляющаяся у всех типичных металлов —  $Au$ ,  $Ag$ ,  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Pt$  и др.

Необходимо подчеркнуть, что между отдельными видами связи существуют переходы, и подавляющее число химических соединений, интересных для геохимии, представляют собой соединения с промежуточными видами связи.

Так, при увеличении валентности катиона степень ионности соединения (которую можно выразить количественно) значительно снижается. И хотя В. М. Гольдшmidt, базируясь на величине радиуса иона кислорода в силикатах, полагал, что силикаты являются ионными соединениями,

	Ионные			Кова
	Изодесмические	Мезодесмические	Аниодесмические	Гомодесмические
Более или менее плотно упакованные кристаллы	Галогениды и оксиды металлов типа $AX_1$ , $AX_2$ , пероксидные и шиннелевые структуры	Бораты, ортосиликаты, кольцевые силикаты, германаты	Соли почти всех неорганических кислот	Алмаз, кремний, германий, сфалерит, вюрцит, соединения В-подгруппы элементов друг с другом
Цепочечные кристаллы	—	Пироксены, амфиболы	—	—
Слоистые кристаллы	—	Слюда	Гипс	—
Каркасные кристаллы	—	Полевые шпаты, цеолиты	—	—

более поздними исследованиями электронной плотности в кварце удалось доказать, что связь в кварце только на 42% (эффективный заряд равен 1,68—1,40), а в силикатах на 35% ионная. Остаточные 60—65% приходятся на долю ковалентной связи (Урусов, 1967). Кроме того, если в простых телах и в бинарных соединениях существует только один какой-нибудь вид связи, эти вещества являются гомодесмическими. Для соединений, образованных несколькими элементами, кристаллические решетки являются гетеродесмическими, содержащими различные виды связи. В подобных решетках гомодесмические связи осуществляются лишь между какими-либо двумя отдельными атомами (табл. 20).

Если силикаты служат примером ионных соединений с большим или

меньшим проявлением ковалентных связей, то в свою очередь алмаз, являющийся эталоном ковалентной связи, через графит и далее через металлические модификации селена и теллура связан с металлами, с характерной для них металлической связью.

Кроме того, алмаз через борнитрид связан с молекулярными решетками таких летучих соединений, как углекислота. В свою очередь через такие соединения, как  $AlCl_3$  и слоистые решетки брусита  $Mg(OH)_2$  и иодистого кадмия, молекулярные решетки имеют переходные звенья к чисто ионным соединениям.

Это позволило Н. В. Белову рассматривать взаимопереходы между различными типами связей в виде модели тетраэдра, в вершинах которого лежат чистые представители

ТИПУ СВЯЗИ ПО Р. К. ЭВАНСУ (1954)

Лентные		Металлические		Вандерваальсовские	
Гетеродесмические		Гомодесмические	Гетеродесмические	Гомодесмические	Гетеродесмические
Соединения металлов В-подгруппы с фосфором, серой. Ni=As=тип структуры. Пиритный тип структуры		Истинные металлы. Сплавы истинных металлов друг с другом	Цинк, кадмий, ртуть, олово. Сплавы В-подгруппы металлов друг с другом или с истинными металлами	Инертные газы	Газы, состоящие из двухатомных молекул. Сера. Все органические соединения с определенными молекулами
—		—	Селен, теллур, мышьяк, сурьма	—	Целлюлоза, резина
—		—	Мышьяк, сурьма, висмут	—	—
—		Структуры внедрения	Графит молибденит	—	Глобулярные протены

ионной, ковалентной, металлической и вандерваальсовской связи, а на ребрах — многочисленные соединения с промежуточными видами связи в зависимости от степени отдаленности от чистых представителей.

В заключение следует упомянуть и о координационной (иначе, донорно-акцепторной) связи в комплексных соединениях, которая может иметь в значительной степени ковалентный характер (например, в комплексных анионах типа  $\text{BeF}_4^{2-}$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$ ) и ионный (например, в комплексном катионе уранил  $\text{UO}_2^{2+}$ ).

Комплексные соединения резко гетеродесмичны, и с катионами внешней сферы (Na или K в сложных комплексных соединениях) существует ионная связь. Степень ионности тем больше, чем сложнее и крупнее ком-

плексный анион и чем слабее он связан с катионом внешней координационной сферы.

#### 4. ЗАКОН В. М. ГОЛЬДШМИДТА И МОРФОТРОПНЫЕ СЕРИИ

Рассмотрение величин ионных радиусов, их соотношений, которые позволяют определить координационное число, поляризационных свойств и типов связей, дает возможность привести формулировку основного закона кристаллохимии («1-й принцип кристаллохимии») В. М. Гольдшмидта: «Строение кристалла определяется соотношением количества его структурных единиц с их размерами и поляризационными свойствами».

$$S = f(\sum n, r_k, r_a, i),$$

где  $\sum n$  — число структурных единиц;  
 $r_k, r_a$  — радиусы ионов;  
 $i$  — поляризационные свойства ионов.

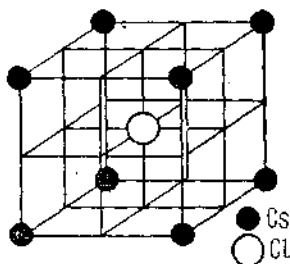


Рис. 6. Структура хлористого цезия

Надо отметить, что такие важные химические понятия, как атомный вес, порядковый номер и даже валентность, не определяют собой тип кристалла. Так, в структуре типа NaCl кристаллизуются и MgO, и трехвалентный ScN, и даже TiC, обладающие валентностями от 1 до 4.

Важна не абсолютная величина валентностей, а их соотношение (AX; AX<sub>2</sub>; ABX<sub>3</sub>; ABX<sub>4</sub> и т. д.), определяющее число структурных единиц в «химической молекуле». Хотя ион бария почти в полтора раза больше иона натрия, а ион селена в полтора раза больше иона фтора, и BaSe и NaF кристаллизуются в одной и той же решетке типа NaCl. И обратно, несмотря на близкие размеры ионов Fe<sup>3+</sup> и Mn<sup>3+</sup>, их кислородные соединения Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (тип корунда) и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

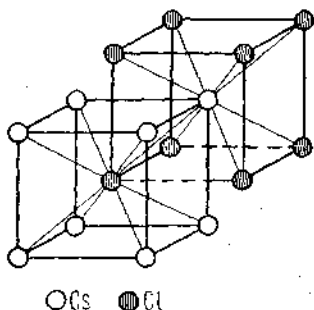


Рис. 7. Взаиморасположение ионов хлора и цезия

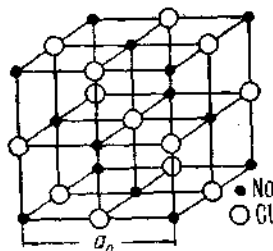


Рис. 8. Структура хлористого натрия

(кубический) кристаллизуются в различных решетках.

Последовательная смена одних типов кристаллических решеток другими в пределах одного какого-либо общего типа химического соединения — AX, AX<sub>2</sub>, A<sub>2</sub>X<sub>3</sub> и др. в зависимости от изменения отношения радиуса катиона к радиусу аниона и от поляризации В. М. Гольдшмидтом названа морфотропией.

Так, для соединений AX с наибольшим координационным числом 8 и с наиболее отчетливо проявленными свойствами ионного соединения характерен хлористый цезий CsCl (рис. 6, 7). У фтористого калия, несмотря на одинаковые размеры катиона и аниона, координационное число уже равно 6 (так как размеры K<sup>+</sup> и F<sup>-</sup> меньше, чем Cs<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> и поэтому сильнее сказывается поляризация). Кристаллизуется KF в структуре типа NaCl (рис. 8) и является ионным соединением.

У алмаза (который может быть рассмотрен как «углеродистый углерод») координационное число равно 4, кристаллическая решетка алмаза и сфалерита одинаковы (рис. 9). Согласно вышеприведенной классификации Р. К. Эванса, алмаз относится уже не к ионным, а к ковалентным гомодесмическим соединениям. Аллотропической модификацией алмаза

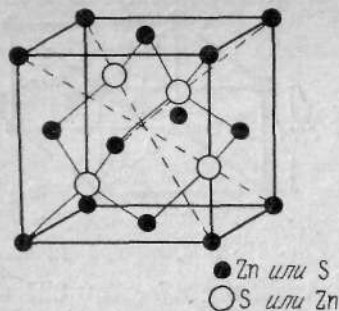


Рис. 9. Структура цинковой обманки

является графит, обладающий слоистой решеткой (рис. 10) с координационным числом 3. Его структурный аналог бор-нитрид BNi.

При уменьшении отношения  $r_k/r_a$  (размеры по В. М. Гольдшмидту) для ионных соединений получим такой ряд:

Соединение . . . . .	CsCl	NaCl	MgTe
$r_k/r_a$ . . . . .	0,91	0,54	0,37
Координационное число	8	6	4

Первые два кристаллизуются в решетках типа CsCl и NaCl, а MgTe кристаллизуется уже в структуре вюртцита (рис. 11).

Идя от NaCl в направлении увеличения поляризационных свойств,

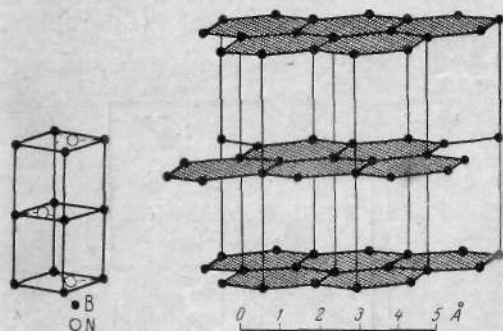


Рис. 10. Структура азотистого бора и графита

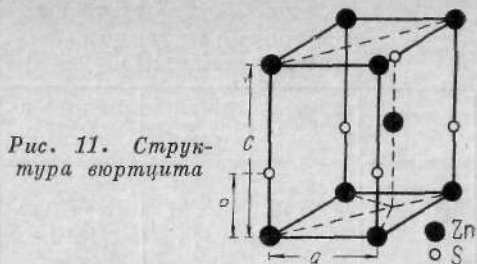


Рис. 11. Структура вюртцита

придем к ковалентному гетеродесмическому соединению NiAs, обладающему координационным числом 6 и структурой, переходящей к слоистым решеткам (рис. 12).

В. М. Гольдшмидтом для морфотропной серии AX схема была дана несколько иначе:



Морфотропия в ряду нитридов типа AX, где А — трехвалентный элемент, приведена в табл. 21.

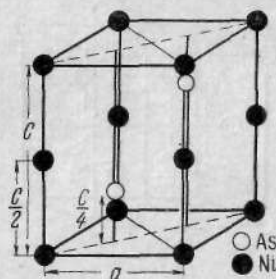


Рис. 12. Структура никелина и троилита

Таблица 21

МОРФОТРОПИЯ НИТРИДОВ  
(ПО ЗАХАРИАСЕНУ)

Соединение	$r_k/r_a$	Координационное число	Кристаллическая структура
BN	0,14	3	BN — (графит)
AlN	0,39	4	Вюрцит
ScN	0,56	6	NaCl
LaN	0,72	6	NaCl

Представление о морфотропии В. М. Гольдшмидтом было создано на примере соединений  $AX_2$

$r_k/r_a$	Структура флюорита $CaF_2$
0,73	Структура рутила $TiO_2 \rightarrow CdCl_2 \rightarrow CdJ_2 \rightarrow MoS_2 \rightarrow FeS_2$
0,41	$SiO_2$ -структуры —————> слоистые решетки
0,22	$CO_2$ —————> молекулярные решетки

И здесь от кубической высокометрической ионной решетки флюорита (рис. 13) с координационными числами 8 и 4 переходим с уменьшением отношения  $r_k/r_a$  менее 0,73 к тетрагональной структуре рутила (рис. 14) с координационными числами 6 и 3, устойчивой до  $r_k/r_a = 0,41$ , далее к тригональной структуре кварца (рис. 15) с координационными чис-

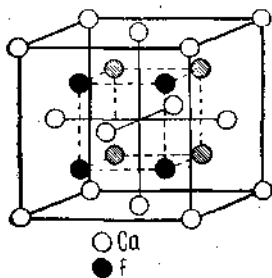


Рис. 13. Структура флюорита

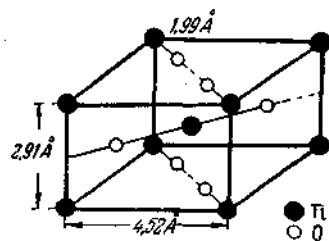


Рис. 14. Структура рутила

лами 4 и 2 и с  $r_k/r_a = 0,22$ , а затем к молекулярной решетке твердой углекислоты (рис. 16) с координационными числами 2 и 1.

С увеличением поляризации  $TiO_2$  структуры сменяются слоистыми решетками типа  $CdCl_2$  и  $CdJ_2$  (рис. 18) с координационными числами 6 и 3, в которой кристаллизуется брусслит  $Mg(OH)_2$ . Далее переходим к слоистой решетке молибдена  $MoS_2$  (рис. 19) и к атомо-молекулярной решетке пирита (рис. 17), которую В. М. Гольдшмидт предлагал рассматривать как структуру металлического железа, раздвинутую сдвоенными атомами серы. Высказано предположение, что сера в пирите имеет грушевидную форму, более широкой («анионной») частью примыкая к железу, а более узкой («атомной») — к соседней сере. И хотя структура пирита не имеет ионного характера, по своим химическим проявлениям железо двухвалентное (Григорьев, 1966).

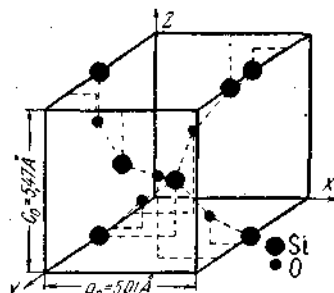


Рис. 15. Структура кварца

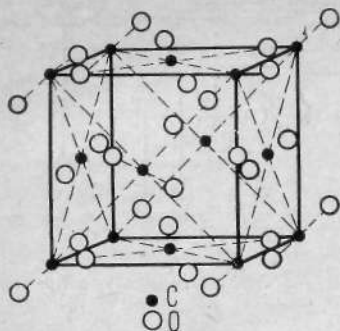


Рис. 16. Кристаллическая решетка твердой урической кислоты

Морфотропная серия  $ABX_3$  характеризуется следующими особенностями.

1. В частном случае, когда  $A = B$ , дело сводится к ряду окисей трехвалентных элементов:  $V_2O_3 - Al_2O_3 - Sc_2O_3 - La_2O_3$  и др.

2. Если  $A$  близко по величине к  $B$  (например, в случае  $FeTiO_3$ ), образуются структуры типа  $Al_2O_3$ , т. е. ильменит имеет структуру корунда.

Соотношения размеров могут сильно колебаться, обуславливая тем самым разнообразие типов кристаллических структур  $ABX_3$ .

Рассмотрим отдельных представителей:

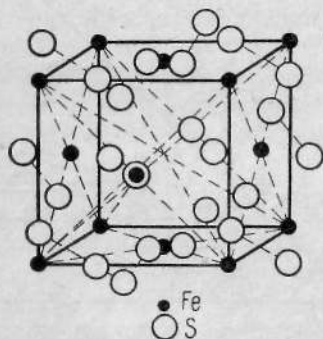


Рис. 17. Структура пирита

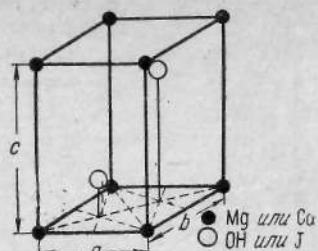


Рис. 18. Структура иодистого кадмия и брукита

$V_2O_5$  — гексагональная ячейка;  
 $AlVO_3$  — гексагональная структура «еремеевита» (на самом деле, как показали исследования Н. В. Белова и его сотрудников, структура еремеевита  $Al_6V_5O_{15}(OH)_3$  значительно сложнее);

$LiNO_3$ ,  $NaNO_3$ ,  $InVO_3$ ,  $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$  — тип кальцита (ромбоэдрическая ячейка) (рис. 20);

$CaCO_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $KNO_3$ ,  $LaVO_3$  — тип арагонита (ромбическая ячейка);

$CaSiO_3$  — структура волластонита (триклинный), к которой, по-видимому, относится и  $CaGeO_3$ ;

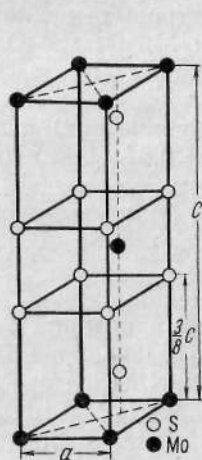


Рис. 19. Структура молибденита

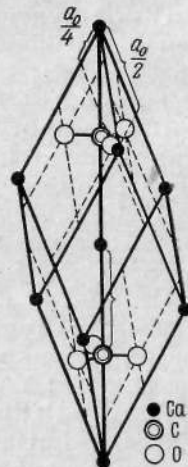


Рис. 20. Структура кальцита

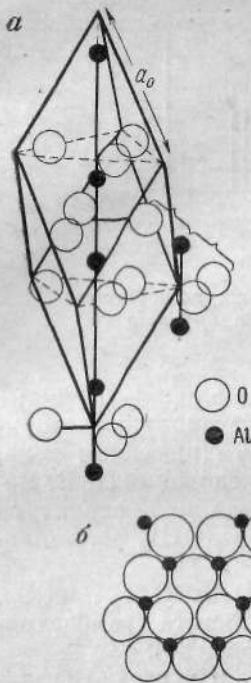


Рис. 21. Структура ильменит — корунда

а — шаровая модель, б — схема соприкасающихся шаров

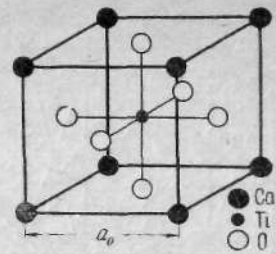


Рис. 22. Структура перовскита

$Al_2O_3$  — гексагональная решетка корунда и ильменита (рис. 21), к которой принадлежит  $Fe_2O_3$ ,  $MgTiO_3$ ,  $V_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$  и др.;

С — структура «итровых» редких земель (кубическая):  $Mn_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $Tl_2O_3$  и от  $Lu_2O_3$  до  $Sm_2O_3$  ( $r_k/r_a = 0,53-0,86$ );

В — структура (кубическая) редких земель ( $r_k/r_a = 0,81-0,89$ ) от  $Dy_2O_3$  до  $Ce_2O_3$ ;

А — структура (тригональная) редких земель ( $r_k/r_a = 0,86-0,92$ ) от  $Sm_2O_3$  до  $La_2O_3$ ;

$CaTiO_3$  — кубическая структура перовскита (рис. 22), к которой относятся очень многие разнообразные соединения:  $YAlO_3$ ,  $NaNbO_3$ ,  $KMgF_3$ ,  $KZnF_3$ ,  $CaPbO_3$ ,  $KIO_3$ ,  $PbIO_3$ ,  $CuSnO_3$ ,  $LaGaO_3$ ,  $CaZrO_3$  и др.

Морфотропная серия  $ABX_4$  дана В. М. Гольдшмидтом (рис. 23). И в этом случае, когда  $A=B$ , мы прихо-

дим к соединениям  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $ThO_2$ .

Минералогически она интересна морфотропными превращениями, лежащими в пределах такой трудноразделяемой группы, как редкие земли, когда тетрагональный ксенотим  $YPO_4$  сменяется моноклинным монацитом  $ScPO_4$ , и если с ксенотимом изоморфен  $ScPO_4$ , то в группе ниобатов между моноклинным  $ScNbO_4$  и тетрагональным фергусонитом  $YNbO_4$  лежит морфотропное превращение. В группе вольфрамовых моноклинный вольфрамит  $(Fe, Mn)WO_4$  сменяется тетрагональным шеелитом  $(Ca, WO_4)$ .

С низкотемпературным  $\alpha$ -кварцем изоструктурны тригональные  $GeO_2$ ,  $AlPO_4$ , но не тетрагональный  $ScPO_4$ .

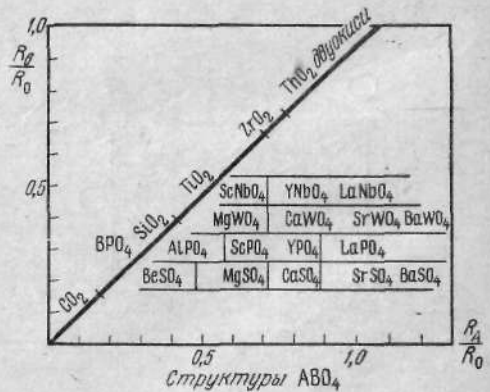


Рис. 23. Морфотропная серия  $ABX_4$



Морфотропия наблюдается между ромбическими ангидритом  $\text{CaSO}_4$ , celestитом  $\text{SrSO}_4$  и баритом  $\text{BaSO}_4$ .

Из других морфотропных серий заслуживают внимания ряд ортосиликатов: тригональные фенакит  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  и виллемит  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , ромбический оливин  $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$  и моноклиный ларнит  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ; алюминатов: ромбический хризоберилл  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$  кубическая шпинель  $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mn})\text{Al}_2\text{O}_4$  и искусственно полученная моноклиновая кальциевая шпинель  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , легко гидролизующаяся и разлагающаяся при содержании в расплаве больше 9%  $\text{SiO}_2$ .

Приведенные данные свидетельствуют о том, как изменение размеров ионов влияет на морфотропные превращения, ограничивающие изоморфную смешимость. Это способствует обособлению различных соединений, даже если они находятся в невысоких концентрациях.

#### 5. ПРАВИЛА Л. ПОЛИНГА (ПАУЛИНГА) ПОСТРОЕНИЯ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Координационные числа для большинства катионов обычно выражаются числами 6 и 4; сравнительно часты 8 и более редки 3, 9, 12 и другие.

Для изображения сочленений катионов с анионами, отражающих эти координационные числа, Л. Полингом в конце 1920-х годов были предложены полиэдры, в центре которых размещается катион, а в вершинах — анионы.

Тогда для координационного числа 3 получается плоский треугольник, для координационного числа 4 — тетраэдр, для 6 — октаэдр, или трехгранная призма для менее симметричных структур; для 8 — куб, для 12 — ромбододекаэдр, для других ко-

ординационных чисел — более сложные фигуры.

Естественно, что лежащий в вершинах тетраэдра кислотного аниона (типа  $\text{SiO}_4^{4-}$ ;  $\text{PO}_4^{3-}$ ;  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) кислород должен одновременно принадлежать и данному тетраэдру и тому катиону ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и т. д.), который связан с этими анионами и лежит в центре октаэдра, т. е. сочленяется с 6-ю кислородами. Таким образом, полиэдры сочленяются вершинами ( $\text{SiO}_2$ ), ребрами ( $\text{TiO}_2$ ) и редко ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) — гранями.

Отношение заряда катиона к его координационному числу называется усилением валентной связи. В выше-рассмотренных примерах, разумеется, усиления валентных связей различны: у кремния в тетраэдре  $\frac{4}{4} = 1$ ; а у магния в октаэдре  $\frac{2}{6} = \frac{1}{3}$ ; у калия в мусковите оно всего лишь  $\frac{1}{12}$ . Несмотря на такие различия, при сочленении полиэдров должна соблюдаться уравновешенность валентных зарядов. Это предусматривается правилами Л. Полинга построения ионных кристаллов, основанными на применении принципа минимальной потенциальной энергии и состояния изученности структур минералов и искусственных соединений.

1. Каждый катион окружен анионным многогранником, причем расстояние катион — анион определяется суммой соответствующих радиусов, а координационное число катиона отношением радиусов  $r_k : r_a$ .

2. Общее условие всех валентных связей, воздействующих на какой-либо определенно взятый анион, со стороны тех катионов, в многогранниках которых участвует данный анион, стремится уравновесить заряд этого аниона.

3. Наличие общих ребер, а в особенности общих граней, у анионных многогранников уменьшает устойчивость структуры. Этот эффект (общий граней и ребер) особенно велик при катионах с большим зарядом и малым координационным числом и становится еще более резким, когда отношение радиусов  $r_k : r_a$  приближается к нижнему пределу устойчивости соответственного многогранника.

4. Если в кристалле имеется несколько различных катионов, то катионы с большой валентностью и малым координационным числом стремятся расположиться так, чтобы их многогранники имели между собой возможно меньшее число общих анионов.

5. Число кристаллохимически различных компонентов («кирпичей») структуры стремится к минимуму (правило экономичности).

Нетрудно видеть, что первое правило вытекает из первого принципа кристаллохимии (В. М. Гольдшмидта) и основных кристаллохимических представлений Полинга.

Второе правило — «правило электростатической валентности» — требует, чтобы в любой ионной структуре все отрицательные и положительные валентности взаимно нейтрализовались.

Третье правило показывает, как полигонные многогранники могут сочленяться в кристаллической структуре. Высоковалентные катионы, обладающие небольшими размерами, способны к образованию только тетраэдров (например  $\text{SiO}_4^{4-}$ ;  $\text{AlO}_4^{5-}$ ;  $\text{BeO}_4^{4-}$ ), которые представляют собой анионы (кремнекислородные и др.) и поэтому наряду с силами притяжения в кристалле имеют место и анион-анионные отталкивания.

В связи с этим тетраэдры  $\text{SiO}_4^{4-}$  могут иметь общими только верши-

ны; октаэдры  $\text{TiO}_6^{8-}$  — ребра, причем чем меньше число соприкасающихся ребер структуры, тем устойчивее данная модификация. Так, у октаэдров  $\text{TiO}_2$  в рутиле 2 общих ребра, в бруките — 3, в анатазе — 4. В том же направлении уменьшается их устойчивость. Октаэдры —  $\text{AlO}_6^{3-}$  в корунде имеют общие грани.

Четвертое правило характеризует построение кристаллической структуры из тетраэдров, октаэдров и других многогранников в зависимости от валентности катиона и его координационного числа. Оно является следствием и логическим продолжением третьего правила.

Пятое правило отражает основное энергетическое положение — стремление к минимуму потенциальной энергии, что возможно только в том случае, когда каждый катион будет образовывать с анионами только наиболее энергетически устойчивый многогранник.

## 6. КРИСТАЛЛОХИМИЯ СИЛИКАТОВ

Эта группа минералов наиболее многочисленна и наиболее сложна по своему строению. Так, если природные фосфаты за редким исключением представлены только ортофосфатами, то силикаты представлены и ортосиликатами и метасиликатами и другими более сложными солями изополикремневых и гетерополикремневых кислот.

Однако и во всем этом многообразии структур кремний всегда образует только кремнекислородные тетраэдры, т. е. имеет всегда координационное число 4. Превалирующий ковалентный характер связей кремния с кислородом на построении кремнекислородных тетраэдров не сказывается, но объясняет способность кремнекислоты к образованию

гетерополисоединений. Очень характерны для силикатов процессы полимеризации кремнекислородной составляющей.

Так, если тетраэдр  $\text{SiO}_4^-$  сочленяется своей вершиной с вершиной другого такого же тетраэдра и, следовательно, кислород, лежащий в этой вершине, для них является общим, образуется диортосиликатный анион состава  $\text{Si}_2\text{O}_6^{2-}$ , входящий в состав тортвейтита, куспидина и многих других силикатов.

Если же две вершины тетраэдра  $\text{SiO}_4^-$  принадлежат соседним тетраэдрам  $\text{SiO}_4^-$ , образуются либо бесконечные  $(\text{SiO}_3^{2-})_\infty$  цепочки (как у пироксенов), либо эти цепочки замыкаются в трехчленные кольца  $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ , как у бентонита  $(\text{BaTiSi}_3\text{O}_9)$ , в шестичленные, как у берилла  $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$  и т. д. Если три вершины тетраэдра  $\text{SiO}_4^-$  принадлежат другим тетраэдрам, то при этом образуются слои (или листы)  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ , как, например, в тальке  $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ , пиррофиллите и некоторых других минералах.

Наконец, если все четыре вершины тетраэдра являются общими с другими тетраэдрами, образуется бесконечная трехмерная кристаллическая решетка (каркас), как, например в кварце.

Поскольку алюминий имеет не только координационное число 6 (как в корунде), но и 4 и размер тетраэдра  $\text{AlO}_4^-$  сравнительно близок к таковому кремнекислородного — алюминий — кислородные тетраэдры способны замещать собой кремнекислородные. Однако меньшая валентность алюминия и соответственно больший на единицу заряд тетраэдра требуют соответствующей компенсации, что осуществляется за счет катиона щелочного металла, когда, например, образуется минерал из группы полевых шпатов, т. е.

если один из четырех тетраэдров  $\text{SiO}_4^-$  заменить тетраэдром  $\text{AlO}_4^{5-}$  и избыточный заряд компенсировать катионом калия, получим ортоклаз (или микроклин).

В мусковите  $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$  в листе  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$  один из Si заменен Al, а у ксантофиллита  $\text{Ca}(\text{Mg}_3, \text{Al}_2)[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$  два кремния из четырех  $(\text{Si}_4\text{O}_{10})$  замещаются Al, причем вместо одновалентного калия (или натрия) избыточный заряд компенсируется  $\text{Ca}^{2+}$ .

Нужно отметить, что чем больше общих вершин у кремнекислородных тетраэдров, тем меньше отношение  $\frac{\text{O}}{\text{Si}}$ ; в ортосиликатах  $\text{SiO}_4$  оно равно 4; в диортосиликатах  $\text{Si}_2\text{O}_7$  — 3,5; в метасиликатах  $\text{SiO}_3$  — 3; в цепочечных  $\text{Si}_4\text{O}_{11}$  — 2,75; в листоватых силикатах  $\text{Si}_2\text{O}_5$  — 2,5; в каркасах  $(\text{Si} + \text{Al})_n\text{O}_{2n}$  — 2. Если в ортосиликатах октаэдрические пустоты между тетраэдрами  $\text{SiO}_4^-$  могут быть заполнены магнием, железом и др., причем наблюдается близость размеров «ребер» тетраэдров  $\text{SiO}_4^-$  (2,55—2,75 Å) и ребер октаэдров (2,7—2,9 Å) катионов темных минералов ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и т. д.), то у кальция, натрия, редких земель размер ребер октаэдров, по Н. В. Белову, составляет 3,7—3,8 Å и вместо тетраэдров они вынуждены сочленяться со двояными тетраэдрами диортогрупп  $\text{Si}_2\text{O}_6^{2-}$ , у которых сумма продолжающих друг друга высот двух кремнекислородных тетраэдров около 4,0 Å, т. е. величина, близкая к размеру ребер октаэдров кальция и др. Н. В. Белов относит соединения с длиной ребер полиэдра около 2,7 Å к «1-й главе кристаллохимии силикатов», тогда как силикаты кальция и другие с диортогруппами и другими специфическими особенностями структуры

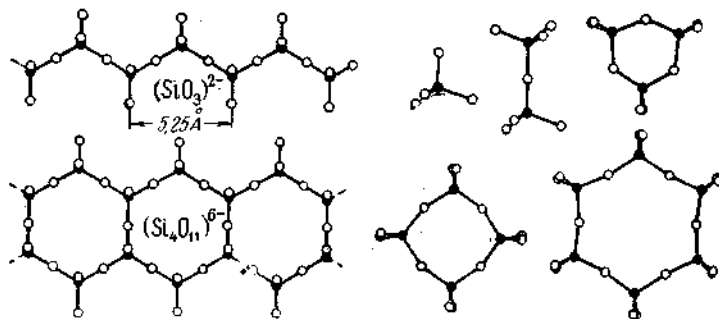


Рис. 24. Типы кремнекислородных соединений

он относит ко «II-й главе кристаллохимии силикатов».

В основу систематики структур силикатов положены типы кремне-

кислородных соединений — от более простых к более сложным, что отвечает уменьшению отношения кислорода к кремнию от 4 до 2 (рис. 24).

### I. Островные силикаты (незосиликаты)

Ортосиликаты O : Si = 4

$\text{SiO}_4^{4-}$  — отдельный тетраэдр

оливин  $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$

циркон  $\text{ZrSiO}_4$

сфен  $\text{Ca}(\text{TiO})\text{SiO}_4$

$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  — диортосиликаты O : Si = 3,5

тортвейтит  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

барисилит  $\text{Pb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

гемиморфит  $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7$

### II. Кольцевые силикаты (циклосиликаты)

Метасиликаты O : Si = 3

$\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$  — кольцо { бенитоит  $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$   
катапент  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
авальцим  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$  — кольцо { баотит  $\text{Ba}_4(\text{Ti, Nb})_8\text{O}_{16}(\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl})$   
берилл  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$

$\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$  — кольцо { корднерит  $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$   
диоптаз  $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Диметасиликаты O : Si = 2,5

$\text{Si}_{12}\text{O}_{36}^{24-}$  — двоянное кольцо — миларит —

$\text{KCa}_2\text{AlBe}_2[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}] \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

### III. Цепочечные силикаты (иносиликаты)

$(\text{SiO}_3^{2-})_n$  — бесконечная цепочка (O : Si = 3) — пироксены  $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$

$(\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-})_n$  — пояс (O : Si = 2,75) — амфиболы  $(\text{Fe, Mg})_7(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$

$(\text{Si}_6\text{O}_{17}^{10-})_n$  — пироксеноидная цепочка (O : Si = 2,83) — ксонотлит  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$

### IV. Слоистые силикаты (филлосиликаты)

Дисиликаты O : Si = 2,5

$(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$  — листы — санборнит  $\text{Ba}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ ; слюды, хлориты, тальк, каолинит, пирофиллит.

### V. Каркасные силикаты (тектосиликаты) O : (Si + Al) = 2

$\text{SiO}_2$ -подобные остовы; пространственная решетка; кварц; полевые шпаты.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА КАТИОНОВ В СИЛИКАТНЫХ  
(И НЕКОТОРЫХ ОКИСНЫХ) МИНЕРАЛАХ

Валентность	Элементы	Координационные числа	Минералы						
Четырех-валентные	Si	4	Все силикаты и кварц Сфен, бенитонит и все разновидности $TiO_2$ Катаплект, эвдиалит Циркон, бадделейт Торит, торданит						
	Ti	6							
	Zr	6							
	Zr	8							
	Th	8							
Трех-валентные	B	3	Гамбергит, турмалин, дюмортьерит Даббурит, датолит, аксинит, ридмергнерит Полевые шпаты, нефелин, скаполит, целлит Силлиманит, мусковит Андалузит Гранаты, эидот, топаз, берилл, шпинель и хризоберилл Нефелин, Fe-альбит Эгириин, гранаты (аидрацит), магнетит, гематит Кеммерерит, кочубейт Cr — гранат, Cr — эидот; хромит Тортвейтит Таленит Гадолинит, кейльгаюит Ортит; натриево-редкоземельные силикаты						
	B	4							
	Al	4							
	Al	4,6							
	Al	5,6							
	Al	6							
	Fe	4							
	Fe	6							
	Cr	4							
	Cr	6							
	Sc	6							
	Y	6							
	Y	7							
Ce	8								
Двух-валентные	Be Mg, Fe, Mn	4 4 6 8	Все силикаты и хризоберилл Меллит и шпинели Оливин, пироксены, амфиболы, хлориты Гранаты						
				Ca	7 7 8 12	Монтчеллит, волластонит Сфен, сколецит Диопсид, гроссуляр, анортит, даббурит, эидот Перовскит			
							Ba	6 12	Гидрофан Бенитонит
	Одно-валентные	Li Na Na	4 6 8 12				Li <sub>2</sub> O (в криолитноните) Сподумен, турмалин Анальцим Эгириин, жадеит Парагонит (Na-мусковит)		

Валентность	Элементы	Координационные числа	Минералы
Одновалентные	К	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \\ 6 \\ 8 \\ 10 \\ 12 \end{array} \right.$	Окись калия Каллофилит Лейцит Полевой шпат Слюда

Кроме типа кремнекислородных сочленений для построения структур силикатов необходимо знание координационных чисел катионов (табл. 22).

В зависимости от отношения радиуса катиона к силикатному аниону (в частности  $\text{SiO}_4^{4-}$ ) и в силикатах имеют место морфотропные превращения. В алюминатах также наблюдаются морфотропные превращения (табл. 23).

Любопытно при этом отметить, что если ортосиликат цинка виллемит  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  изоструктурен не с оливи-

ном, а с фенакитом  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ , то цинковая шпинель гавит  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  кристаллизуется в кубической сингонии, как и  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

В зависимости от координационного числа меняется окраска минерала от окрашивающего катиона. Так, если кобальт изоморфно замещает магний в периклазе  $\text{MgO}$  (структура типа  $\text{NaCl}$ , координационное число 6), периклаз окрашивается в интенсивно розовый цвет, если же в шпинели (где у  $\text{Mg}$  координационное число 4) — в синий.

При введении никеля с координа-

МОРФОТРОПНАЯ СЕРИЯ ОРТОСИЛИКАТОВ

Таблица 23

Минерал	Химический состав	Радиус катиона	Координационное число катиона	Сингония
<b>С и л и к а т ы</b>				
Фенакит	$\text{Be}_2\text{SiO}_4$	0,34	4	Тригональная
Форстерит	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	0,78	6	Ромбическая
Фаялит	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4$	0,83		
Тейфрит	$\text{Mn}_2\text{SiO}_4$	0,91	4	Моноклиническая
Ларнит	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	1,06		
Искусственное соединение	$\text{Sr}_2\text{SiO}_4$	1,27		
<b>А л ю м и н а т ы</b>				
Хризоберилл	$\text{BeAl}_2\text{O}_4$	0,34	4	Ромбическая
Группа шпинелей	$(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Al}_2\text{O}_4$	0,78—0,91	4	Кубическая
Искусственная кальцевая шпинель	$\text{CaAl}_2\text{O}_4$	1,06	4	Моноклиническая

ционном числом 6 в натриевые стекла окрашиваются в коричневый цвет; в калийных стеклах у никеля координационное число 4 и при этом стекло приобретает фиолетовую окраску.

Ярко-зеленый гранат уваровит, диопсид, окрашенный хромом в зеленый цвет, зеленый изумруд, где хром замещает алюминий с координационным числом 6, указывают на то, что при этом координационном числе возникает зеленая окраска.

У хлоритов кеммерерита и кочубейта, где хром замещает алюминий с координационным числом 4, окраска сиреневая (бледно-фиолетовая).

Однако, как показали недавние исследования Н. В. Белова и С. В. Грум-Гржимайло, в кристаллах с плотнейшей упаковкой (типа корунда) трехвалентный хром вызывает красное окрашивание и, наоборот, в структуре типа кианита — синее. Промежуточные по плотности упаковки структуры характеризуются зеленым окрашиванием.

Таким образом, на окраску соединения может оказывать влияние не только координационное число, которым обладает окрашивающий катион, но и структура самого соединения. Последнее подтверждается розовато-сиреневыми мусковитами, содержащими литий, ион которого обычно никакими хромоформными свойствами не обладает. Тот же сиреневый оттенок приобретают и некоторые гольмквиститы — литийсодержащие роговые обманки, не говоря уже о розовой окраске литиевых турмалинов — рубеллитов, где эта окраска может быть обусловлена также и марганцем.

Оливково-зеленая и серо-зеленая окраска эпидотов и эгиринов, обусловленная присутствием иона  $Fe^{3+}$  в шестерной координации, может

быть сопоставлена с вишнево-черной окраской гематита (в измельченном состоянии), опять-таки обусловленной плотнейшей (корундовой) упаковкой гематита.

И, наконец, очень разительно различие окрасок малахита ярко-зеленого и азурита темно-синего. Кроме небольшого различия в химическом составе, существует различие в структуре и в координационном числе меди по отношению к  $CO_3^{2-}$  и  $OH^-$ .

## 7. ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ; ПРИНЦИП КРИСТАЛЛОХИМИИ

Под энергией кристаллической решетки понимают количество энергии, которое выделится, если соединить два иона (или атома в случае атомных решеток), находящихся в газообразном состоянии и бесконечно удаленных один от другого.

Впервые вопрос об энергии кристаллической решетки был решен в 1918 г. М. Борном и А. Ланде. Ими предложена следующая формула для энергии кристаллической решетки:

$$U = \frac{aw_1w_2Ne^2}{R} \left(1 - \frac{1}{m}\right),$$

где  $U$  — энергия решетки;  
 $w_1, w_2$  — валентности (заряды) катиона и аниона;  
 $N$  — число Авогадро  $6,0248 \times 10^{23}$  на 1 моль;  
 $e$  — заряд электрона  $4,8029 \times 10^{-10}$  эл.-ст. ед.;  
 $R$  — рентгенометрически определяемое расстояние между центрами аниона и катиона;  
 $m$  — величина, лежащая между 5 и 12 (чаще около 9), определяемая из сжимаемости кристалла;

$a$  — константа Маделунга, зависящая от характера расположения атомов или ионов в решетке и постоянная для данного типа решетки.

Кроме произведения  $Ne^2 = 329,7$  ккал·Å (Капустинский, 1933 г.) и величины зарядов ионов, три величины  $a$ ,  $R$  и  $m$  получают экспериментально.

Однако А. Ф. Капустинским формула Борна-Ланде была преобразована и полученное уравнение стало универсальным для вычисления энергий кристаллических решеток всех ионных бинарных соединений (кроме очень поляризованных; поляризация формулой не учитывается).

Величина  $R$  есть не что иное как сумма  $r_k + r_a$ . Величина  $m$  обычно равна 9, а константа Маделунга  $a$ , отнесенная к полусумме числа ионов в химической молекуле и для NaCl равная 1,748, оказалась применимой с ничтожной погрешностью и для многих бинарных ионных соединений.

Если в химической молекуле число ионов обозначим  $\Sigma n$ , то в граммолекуле, очевидно, их будет  $\Sigma n \cdot N$ , где  $N$  — число Авогадро.

После соответствующих подсчетов получим уравнение Капустинского в его первоначальном виде:

$$U = 256,4 \frac{w_k w_a \sum n}{r_k + r_a},$$

где  $w_k$ ,  $w_a$  — валентности катиона и аниона;

$r_k$ ,  $r_a$  — радиусы катиона и аниона;

$\Sigma n$  — число ионов в химической молекуле.

В 1943 г. А. Ф. Капустинский для получения более точных цифр несколько преобразовал это уравнение,

и тогда оно приобрело следующий вид:

$$U = 287,2 \sum n \frac{w_k w_a}{r_k + r_a} \left( 1 - \frac{0,345}{r_k + r_a} \right).$$

Уравнение выражает второй основной закон кристаллохимии, предложенный А. Ф. Капустинским: «Энергия кристалла ( $U$ ) и свойства, от нее зависящие, определяются числом ионов ( $\Sigma n$ ), их радиусами ( $r_k$ ,  $r_a$ ) и их валентностями, а в ряде случаев — и их поляризационными свойствами».

Если в первом принципе кристаллохимии В. М. Гольдшмидта валентность как таковая не определяет сама по себе структуру соединения (в структурном типе NaCl кристаллизуются CaO и ScN и TiC), то во втором принципе кристаллохимии валентность играет основную роль. Вместо отношения радиусов катиона к аниону в первом принципе, во втором имеет значение сумма радиусов катиона и аниона и закон имеет точное математическое выражение.

Изоструктурные  $MgF_2$  и  $TiO_2$  резко различны по величинам энергий своих решеток, а характеризовавшиеся скачкообразными изменениями своих кристаллических структур соединения общей морфотропной серии  $SiO_2 - TiO_2 - ThO_2$  ложатся на одну общую непрерывную прямую энергий кристаллических решеток, зависящую от размера радиуса катиона.

Насколько хорошо совпадают вычисленные по второй формуле (Капустинский, 1943) величины энергий с экспериментально измеренными видно из табл. 24 для простейших соединений.

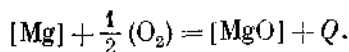
Экспериментально величина энергии кристаллической решетки определяется из цикла Борна-Габера, заключающегося в измерении энергетического эффекта при получении



какого-либо соединения путем последовательных элементарных процессов и путем непосредственного соединения двух простых тел друг с другом.

Рассмотрим круговой цикл Борна — Габера на примере периклаза MgO.

В результате соединения магния с кислородом выделяется теплота реакции  $Q$ , равная 143,84 ккал на 1 моль MgO:



(В квадратных скобках указаны вещества в твердом состоянии, в круглых — в газообразном).

Но к этой величине мы можем прийти и более сложным путем, расчленив процесс на его элементарные части.

1. Переведем в газообразное состояние 1 моль Mg, для чего затратим теплоту сублимации  $\sigma$ , которая является суммой теплоты плавления и теплоты парообразования и для Mg равна 35,9.

2. Одновременно расцепим на атомы молекулу кислорода  $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}$ , на что затратится теплота диссоциации  $D$ , равная 118,2 ккал.

3. Переведем 1 г. атом магния в состояние иона  $\text{Mg}^{2+}$ , затратив на это теплоту ионизации  $I = (7,644 + + 15,031) \cdot 23,07 = 523,12$ .

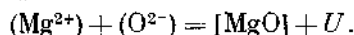
4. В свою очередь переведем в анион атом кислорода, присоединив к нему два электрона, причем выделится некоторое количество энергии  $E$  (теплота электросродства). Для кислорода  $E - \frac{D}{2} = -230,7$  ккал по А. Ф. Капустинскому (1933).

5. Соединив газообразные  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$ , получим твердую кристаллическую решетку минерала периклаза MgO (структура NaCl) с постоянной

Таблица 24  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ВЫЧИСЛЕННЫЕ  
ВЕЛИЧИНЫ ЭНЕРГИЙ

Соединение	$U_{\text{экспер.}}$	$U_{\text{вычисл.}}$	Процент ошибки, $\Delta\%$
LiCl	192,1	192,1	0
NaCl	179,2	179,9	-0,38
KCl	163,2	162,7	+0,31
RbCl	157,7	158,2	-0,32
CsCl	147,7	149,4	-1,14
MgF <sub>2</sub>	695,0	683,0	+1,75
CaF <sub>2</sub>	615,9	615,9	0
SrF <sub>2</sub>	585,9	575,0	+1,91
BaF <sub>2</sub>	554,6	546,1	+1,55
MgO	940,1	914,66	+2,71
CaO	830	825,5	+0,54
SrO	784	768,9	+0,19
BaO	740	730,6	+1,28

$a = 4,213 \text{ \AA}$ , причем выделится теплота, равная энергии кристаллической решетки  $U$ :



$U = 940,1$  ккал/моль (экспериментально полученная величина); следя циклу Борна — Габера получаем  $U = 933,56$  (расхождение 0,7%).

Отсюда

$$Q = U - \sigma - I - \frac{D}{2} + E$$

или

$$U = Q + I + \sigma + \frac{D}{2} - E.$$

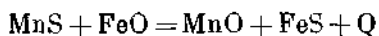
Следовательно, вычисленная величина энергии кристаллической решетки может быть проверена экспериментально.

Необходимо заметить, что чем сильнее проявляется в соединении ковалентная связь, тем менее точны расчеты энергии решетки и тем сильнее они отличаются от экспериментальных данных.

Знание величины энергии кристаллической решетки позволяет объяснить очень многие геохимические процессы.

Такие свойства, как температура плавления, растворимость, летучесть являются функцией величины энергии кристаллической решетки и определяют последовательность кристаллизации расплавов и растворов и те минеральные парагенезисы, которые обусловлены последовательностью кристаллизации.

Знание энергий кристаллических решеток позволяет для однотипных химических соединений решить и такой вопрос, как направление течения химической реакции. А. Ф. Капустинский наглядно демонстрирует это на обменной реакции



$$952 + 773 = 918 + 797 + 10.$$

Цифра под каждым соединением представляет собой величину энергии его кристаллической решетки (в ккал), а  $Q$  — тепловой эффект реакции (в ккал) показывает, что с понижением температуры реакция потечет в сторону образования  $\text{MnO}$  и  $\text{FeS}$  (но не  $\text{MnS}$  и  $\text{FeO}$ ), такая реакция наблюдается и в природе, когда железо находится в виде сульфида (пирротина), а  $\text{MnO}$  присутствует как компонент анкерита или находится в парагенезисе с пирротинном марганецсодержащих силикатов. Энергия кристаллической решетки позволяет определить направление полиморфных превращений. В. И. Лебедевым (1957) на примере силикатов алюминия ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) установлены теплоты образования силлиманита 648,9; кинита — 642,7; андалузита 642,2, т. е. в результате монотропного превращения андалузит переходит в кинит, а кинит — в силлиманит. Тепловой эффект превращения анатаза в рутил выражается в 7,42 ккал/моль.

А. Ф. Капустинский использовал

уравнение энергии кристаллической решетки для приближенного определения неизвестной величины радиуса катиона, в частности  $\text{Sn}^{2+}$ , если известна величина энергии решетки и размеры аниона. Так, для  $\text{Sn}^{2+}$  им получена величина  $1,04 \pm 0,02 \text{ \AA}$ .

В. С. Соболев (1948), рассматривая приложения энергии решетки к обменным реакциям типа



в зависимости от размеров и валентностей ионов, формулирует следующие правила.

1. «Во взаимной тройной системе, где оба катиона и оба аниона обладают соответственно одинаковыми валентностями, устойчивой парой будет та, в которой катион меньшего радиуса находится в соединении с анионом меньшего радиуса, причем выигрыш энергии тем больше, чем больше разности радиусов катионов и анионов».

Это подтверждается приводимыми Гриммом эмпирическими неравенствами:

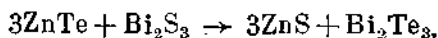
$$U_{\text{NaCl}} - U_{\text{NaBr}} > U_{\text{KCl}} - U_{\text{KBr}}$$

и

$$U_{\text{NaCl}} + U_{\text{KBr}} > U_{\text{KCl}} + U_{\text{NaBr}}.$$

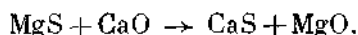
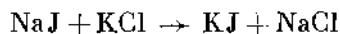
2. «Если в обменной реакции участвуют сильно поляризуемые анионы (особенно начиная с  $\text{S}^{2-}$ ) и сильно поляризующие катионы (не относящиеся к типу инертных газов), то устойчивой парой оказывается та, в которой более поляризуемый анион сочетается с более поляризующим катионом».

Это правило Соболева может быть проиллюстрировано реакцией:



3. «В тройной взаимной системе, если величина энергии поляризации мала, устойчивой парой солей обычно является та, в которой катион меньшего ионного потенциала сочетается с анионом меньшего ионного потенциала, и наоборот: катион большего ионного потенциала — с анионом большего ионного потенциала, т. е. более сильное основание с более сильной кислотой, а более слабое основание — с более слабой кислотой».

Это правило может быть проиллюстрировано следующими реакциями:



### 8. ЭНЕРГИЯ АТОМИЗАЦИИ КРИСТАЛЛА

Экспериментальные исследования величин энергий кристаллических решеток показали, что идеально-ионных соединений в природе не существует и в каждом кристалле в большей или меньшей степени проявляется ковалентная связь. У кристаллов, образованных одновалентными ионами крупного размера (CsCl, KJ), связь почти предельно-ионная и доля ковалентной связи очень невелика, но по мере увеличения заряда и уменьшения размера иона степень ковалентности связи заметно возрастает. Например, у кварца степень ионности связи не превышает 40%. У соединений халькофильных элементов связь преимущественно ковалентная. Этим объясняется очень сильное отклонение величин энергий кристаллических решеток (и соответственно энергетической константы  $E_K$ ), построенное на представлениях предельно-ионной связи.

Достаточно сказать, что в ряду плагиоклазов у анортита, более высокотемпературного по генезису и об-

ладающего более высокой температурой плавления, энергия решетки ( $U$ ) составляет 10 360 ккал/моль, тогда как у альбита, более низкотемпературного и более легкоплавкого, она не ниже, как следовало ожидать, а выше и составляет 11 461 ккал/моль. Совершенно иные соотношения получаются, если рассматривать анортит как бинарное соединение, состоящее из двухвалентного катиона  $\text{Ca}^{2+}$  и аниона состава  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{2-}$ , а альбит — из  $\text{Na}^{1+}$  и  $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  ионов (Урусов, 1965). В алюмосиликатных анионах в значительной степени проявляется ковалентная связь, поэтому реальная энергия у анортита с его двухвалентными катионом и анионом больше, чем у альбита с одновалентными ионами, потому что силы взаимодействия пропорциональны произведению зарядов.

Б. Ф. Ормонт ввел понятие энергий атомизации кристалла по аналогии с принятым в молекулярной электродинамике термином для энергии разрыва молекулы на атомы, обозначив ее буквой  $\Omega$ , и рассмотрел связь этой величины с  $U$ . Если в предельно-ионном соединении  $A^nX^n$   $n$  — величина их зарядов, то в реальном соединении вместо  $A^nX^n$  будет  $A^pX^p$ , где  $p < n$ . Энергию перехода  $A^nX^n \rightarrow A^pX^p$  обозначим через  $\alpha$ .

Тогда соотношение между энергией атомизации  $\Omega$ , энергией кристаллической решетки  $U_n$  и теплотой образования соединения  $A^pX^p$  выразится:

$$\Omega = U_n - \sum nI - \sum nE + \alpha$$

и

$$\Omega = Q_p + S_a + \frac{D_x}{2} \quad \text{и} \quad \Omega = Q_p + S_a + S_x,$$

где  $\sum nI$  — суммарные потенциалы ионизации А;

$\sum nE$  — энергии присоединения  $n$  электронов к X;

$Q_p$  — тепловой эффект образования AX;

$S_A, S_x$  — теплота возгонки вещества A и вещества X;

$\frac{D_x}{2}$  — энергия диссоциации двухатомной молекулы неметалла  $X_2$  на атомы.

В. С. Урусовым (1965) понятие энергии атомизации кристалла было приложено к природным минералам. Он вычислил энергии атомизации

для многих минералов, используя следующие уравнения:

$$E_{\text{атомиз.}} = \Omega = -\Delta H_{298}^0 (\text{соед.}) + \\ + \sum \Delta H_{298}^0 (\text{мет.}) + \\ + \sum oH_{298}^0 (\text{немет.}) + \\ + \int_0^{298} C_p (\text{соед.}) dT - \\ - \sum_0^{298} \int C_p (\text{газ. ат.}) dT,$$

Таблица 25

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ ( $\Delta H$ ) И «ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ» ЗНАЧЕНИЯ ЭНЕРГИЙ РЕШЕТОК ( $U_{298}$ ) И ЭНЕРГИЙ АТОМИЗАЦИИ ( $\Omega$ ) НЕКОТОРЫХ СИЛИКАТОВ И КВАРЦА

Соединение	$-\Delta H_{298}^0$	$U_{298}$	$\Omega$
$Al_2SiO_5$	андалузит	656,0	1214
	диастен	656,2	
	силлиманит	656,4	
$BaSi_2O_5$ санборнит	609,3	6 992	1178
$Be_2SiO_4$ фенакит	503,8	5 225	1003
$CaSiO_3$ волластонит	390,5	3 941	717
$Ca_2SiO_4$ ларнит	554	4 763	985
$Ca_2Al_2SiO_7$ геленит	950,5	8 372	1710
$CaAl_2Si_2O_8$ авортит	1016,8	10 372	1903
$CaMgSiO_4$ молтичеллит	540,9	4 852	963
$CaMgSi_2O_6$ диопсид	766,2	7 969	1416
$Ca_2MgSi_2O_7$ акерманит	926,7	8 788	1678
$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ тремолит	2952,9	31 409	5644
$CaTiSiO_5$ сфен	621,3	6 799	1186
$Fe_2SiO_4$ фаялит	358,2	4 962	903
$K_2SiO_3$ —	368,5	3 705	702
$KAlSi_2O_6$ лейцит	728,3	8 341	1409
$KAlSi_3O_8$ ортоклаз	952,6	11 495	1852
$KMg_3[Si_3AlO_{10}][F,OH]_2$ флогопит	1520	13 977	2695
$KAl_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ мусковит	1421,2	16 071	2823
$MgSiO_3$ клиноэнастатит	370,2	4 022	692
$Mg_2SiO_4$ форстерит	520,5	4 933	947
$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ серпентин	1042,9	10 974	2118
$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ тальк	1405,8	16 188	2779
$Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$ антофиллит	2840,1	32 231	5518
$MnSiO_3$ родонит	314,7	4 010	668
$Mn_2SiO_4$ тефroit	414,4	4 913	898
$Na_2SiO_3$ —	375,2	3 757	714
$NaAlSiO_4$ нефелин	503,7	5 247	952
$NaAlSi_3O_8$ жадеит	726,8	8 363	1403
$NaAlSi_3O_8$ альбит	944,9	11 473	1849
$SiO_2$ кварц	217,6	3 409	445
$Zn_2SiO_4$ виллемит	395,9	5 015	809

где  $\Delta H_{298}^{\circ}$  (соед.) — теплота образования соединения при стандартных условиях;

$\Delta H_{298}^{\circ}$  (мет.) и  $\sum \Delta H_{298}^{\circ}$  (немет.) — суммы теплот образования газообразных атомов соответственно металлов и неметаллов из элементов в стандартных условиях.

Последние два интеграла учитывают изменения теплосодержания при переходе температуры к абсолютному нулю.

Кроме этого, энергия атомизации может быть получена суммированием теплоты сублимации кристалла и энергии диссоциации молекулы.

В. С. Урусов (1965) из данных табл. 25 делает вывод, что если энергия атомизации для разных соединений имеет тот же ход изменения, что и теплота образования, то энергии решетки часто изменяются в противоположном направлении, т. е. неправильно отражают относительную устойчивость соединений.

В частности, если вначале мы упоминали, что энергия решетки у альбита выше, чем у анортита, то энергии атомизации у анортита выше (1903), чем у альбита (1849), что хорошо объясняет температурную последовательность изменения состава плаггиоклазов.

Более ранние генерации оливина богаче магнием, более поздние — железом. Это очень хорошо подтверждается большей величиной  $\Omega$  для  $Mg_2SiO_4$  (947), чем для  $Fe_2SiO_4$  (903).

Для изоморфного ряда меллилита  $\Omega$  у геленита 1710 (температура плавления  $1580^{\circ}C$ ), акерманита 1678 (температура плавления  $1450^{\circ}C$  (рис. 25). Для метасиликатов Ca и Mg эта величина закономерно убывает: у волластонита она 717, диопсида 708 и клиноэнстатита 692.

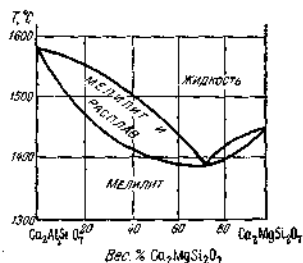


Рис. 25. Система геленит — акерманит

Приведенные данные указывают на целесообразность использования этой величины.

## 9. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ ДЛЯ ОБЪЯСНЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ

Неполнота ионной связи, отмеченная в работах В. С. Урусова по энергии атомизации, получила отражение и в работах В. И. Лебедева, использовавшего для своих построений величину ионного потенциала, отнесенного к неполно-ионным соединениям. По В. И. Лебедеву (1957), «Чем меньше энергии необходимо затратить на образование энергетически выгодного состояния химических связей кислорода с другими элементами, тем эффективнее его связи с последними (имея, конечно, в виду все то, что определяется кислородом), тем выше теплота образования (та ее часть, которая зависит от кислорода) и тем раньше соединение должно кристаллизоваться».

Величина энергии сродства кислорода к электрону выражается в 1,47 эв или, что то же самое, в 33,89 ккал.

В. И. Лебедев, используя суммы минимальных потенциалов ионизации ( $\sum_n I$ ), обеспечивающие кислоро-

СУММЫ МИНИМАЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ ( $\Sigma_n I$ ) МИНЕРАЛОВИ ЭТА ЖЕ ВЕЛИЧИНА, ПРИХОДЯЩАЯСЯ НА ОДИН КИСЛОРОД ( $\frac{\Sigma_n I}{mO}$ )

Минерал и его формула	$\Sigma_n I$	$\frac{\Sigma_n I}{mO}$
Форстерит $Mg_2SiO_4$	38,46	9,61
Оливин $(Mg, Fe)_2SiO_4$	38,72	9,68
Фаялит $Fe_2SiO_4$	40,13	10,03
<b>Пироксены</b>		
Энстатит $MgSiO_3$	30,82	10,27
Волластонит $CaSiO_3$	26,13	8,71
Ферросилит $FeSiO_3$	32,23	10,74
Диопсид $CaMgSi_2O_6$	56,95	9,49
Геденбергит $CaFeSi_2O_6$	58,36	9,73
Авгит $Ca_{6,5}Na_{0,5}FeMg_6Al_{15}Fe_{0,5}(Si_{14,5}Al_{1,5})O_{48}$	460,37	9,59
<b>Роговые обманки</b>		
Антофиллит $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$	251,07	10,46
Тремолит $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$	241,69	10,07
Fe-актинолит $Ca_2Fe_3Si_8O_{22}(OH)_2$	248,74	10,36
Роговая обманка $Ca_2NaMg_2Fe_2Al(Si_6Al_2)O_{24}(OH)_2$	228,62	9,52
<b>Слюды</b>		
Флогопит $KMg_3[Si_3AlO_{10}][F, OH]_2$	114,90	9,58
Биотит $KMg_2FeSi_3AlO_{10}(OH)_2$	119,19	9,60
Сидерофиллит $KFe_3Si_3AlO_{10}(OH)_2$	118,01	9,83
Мусковит $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	122,94	10,24
<b>Полевые шпаты</b>		
Ортоклаз $KAlSi_3O_8$	83,79	10,47
Альбит $NaAlSi_3O_8$	84,59	10,574
Лабрадор (№ 50)		10,22
Анортит $CaAl_2Si_2O_8$	78,34	9,865
<b>Прочие минералы</b>		
Кварц $SiO_2$	24,49	12,24
Нефелин $NaAlSiO_4$	35,61	8,90
Жадеит $NaAlSi_2O_6$	60,10	10,02
Эгирин $NaFeSi_3O_6$	61,86	10,31
Апатит $Ca_5(PO_4)_3(OH)$	121,55	9,34
Циркон $ZrSiO_4$	44,24	11,06
Сфен $CaTiSiO_5$	46,53	9,31
Рутил $TiO_2$	20,40	10,20
Ильменит $FeTiO_3$	28,30	9,43
Магнетит $FeFe_2O_4$	39,88	9,97
Гематит $Fe_2O_3$	31,98	10,66
Вода $H_2O$	13,59	13,59

ду «отрицательно общезарядное состояние ( $O^{-1}$ )», и относя их к числу атомов кислорода ( $mO$ ) в формуле минерала (минус зарядный потенциал кислорода), получает значения, очень хорошо иллюстрирующие последовательность выделения минералов из силикатных расплавов, в частности Боуэновскую серию. Этими же величинами хорошо объясняются парагенетические ассоциации минералов и направления изоморфных замещений.

Рассчитаем эти величины для геденбергита:  $CaFeSi_2O_8 : Ca = I_1 + I_2 = 17,98$ ;  $Fe : I_1 + I_2 = 24,08$ ;  $2Si = 2 \times 8,15 = 16,30$   $\sum_n I = 58,36$ , а  $\frac{\sum_n I}{mO} = \frac{58,36}{6} = 9,73$  (6 — число атомов кислорода в формуле геденбергита).

В табл. 26 приведены величины для наиболее распространенных минералов.

#### 10. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ

А. Е. ФЕРСМАНА  $E_K$  И  $VE_K$ .

[ИОННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ  
КАРТЛЕДЖА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ]

В 1933 г. А. Ф. Капустинским было предложено уравнение для энергии кристаллической решетки бинарных соединений:

$$U = 256,1 \frac{w_1 \cdot w_2 \sum n}{r_k + r_a}$$

А. Е. Ферсман сделал попытку определить пай энергии, вносимый в кристаллическую решетку каждым ионом в отдельности. Для решения этой задачи им был использован фтористый калий, размеры катиона ( $K^{1+}$ ) и аниона ( $F^{1-}$ ) которого одинаковы и равны 1,33 А, а экспериментально измеренная величина энергии решетки равна 190,4 ккал/моль.

Предполагая, что равновеликие и

равнозарядные литофильные ионы в образовании энергии решетки принимают одинаковое участие, А. Е. Ферсман, разделив энергию решетки KF пополам и поделив на коэффициент 256,1, стоящий перед буквенным выражением формулы Капустинского в ее первоначальном выражении, получил энергетическую константу ( $E_K$ ), характерную для данного иона, т. е. фтора  $\frac{190,4}{2 \times 256,1} = 0,37$ .

Принимая, что во всех ионных фтористых соединениях энергетическая константа фтора неизменна (не учитывая поляризацию), и зная энергию решеток этих бинарных соединений, можно вычислить энергии для других катионов и анионов.

Величина  $E_K$  может быть определена из выражения  $E_K = \frac{w^2}{2r}$ , а  $E_K$ , отнесенная к единице валентности

$$VE_K = \frac{E_K}{w} = \frac{w}{2r}$$

Эта величина соответствует величине половины ионного потенциала.

Зная  $E_K$ , можно с некоторым приближением вычислить величину энергии решеток тех соединений, для которых нет экспериментальных данных. Чем меньше ионность данного соединения, чем сильнее в нем проявлена ковалентная связь, тем больше будет ошибка.

Формула Капустинского позволяет вычислять энергию решетки только для бинарных соединений, а  $E_K$  А. Е. Ферсмана — энергию решеток простейших силикатов. Однако расхождение с экспериментальными данными (обусловленное проявлением ковалентности связи) составило 10%. В 1949 г. А. Ф. Капустинский показал, что принцип аддитивности, на котором строилось использование  $E_K$ ,

не может быть применен к взаимодействию ионов, образующих кристаллическую решетку: «Уравнение для  $U$  отражает собою идею о неаддитивности взаимодействия ионов, что находится в полном соответствии с физическим смыслом теории химической связи».

Тем не менее для грубой количественной оценки могут быть использованы:

1) величины  $E_k$  указывают на последовательность выделения из расплава (или из раствора) минералов. Сначала выделяются минералы, образованные элементами с большими значениями  $E_k$  и соответственно с большими энергиями решеток;

2) величины  $E_k$  изменяются скачкообразно с изменением валентности иона. Минералы элементов с близкими  $E_k$  образуют парагенетические ассоциации;

3) величины  $E_k$  указывают на направление изоморфных замещений от меньшего значения к большему, но близкому по величине.

Дж. Г. Карлсдэдж (1928 г.) независимо от В. К. Семеченко (1927 г.)

обратил внимание на отношение валентности к ионному радиусу, которое назвал «ионным потенциалом»\*. Это понятие прочно вошло в науку благодаря работам В. М. Гольдшмидта (1934) и А. Е. Ферсмана (1935). Величина ионного потенциала независимо от других факторов определяет собой щелочные или кислотные свойства того или иного элемента. Так, если мы построим диаграмму, на абсциссе которой нанесем величины валентностей, а на ординате — величины ионных радиусов ионов соответствующих валентностей (рис. 26), то окажется, что всю диаграмму можно разбить на несколько секторов, причем к ординате будет прилегать сектор щелочей (от Li до Cs, а также Ba), далее — сектор сильных оснований (Mg, Ca, La и др.), еще далее — амфотерных элементов (Be, Al), затем — амфотерных окислов (Nb, Ta, W) и, наконец, —

\* Не смешивать с близким по созвучию понятием «потенциал ионизации», который выражает энергию отрыва электрона от атома.

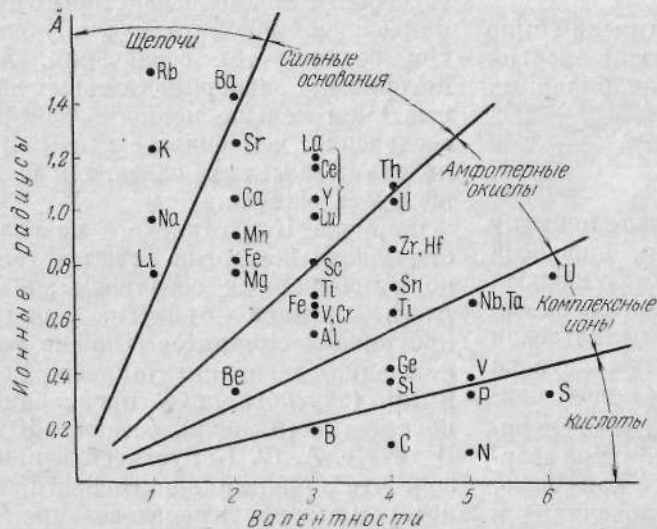


Рис. 26. Химический характер элементов в зависимости от отношения валентности к радиусу иона





					Au <sup>+</sup> 0,85	Hg <sup>2+</sup> 1,35	Tl <sup>3+</sup> 1,78	Pb <sup>4+</sup> 2,18	Bi <sup>5+</sup> 2,60	Po <sup>6+</sup> 3,02	
						Ra <sup>2+</sup> 1,24	Ac <sup>3+</sup> 1,57	Th <sup>4+</sup> 1,90	Pa <sup>5+</sup> 2,23	U <sup>6+</sup> 2,56	
Ca <sup>2+</sup> 1,42	Mn <sup>2+</sup> 1,57	Fe <sup>2+</sup> 1,64	Co <sup>2+</sup> 1,67	Ni <sup>2+</sup> 1,70	Ti <sup>4+</sup> 2,43	V <sup>4+</sup> 2,61	Mn <sup>4+</sup> 2,72	Zr <sup>4+</sup> 2,24	Nb <sup>4+</sup> 2,44	Mo <sup>4+</sup> 2,46	

Из приведенных выше величин Картледж делает ряд выводов.

1. Катионы, имеющие значение меньше 2,2, образуют основания, от 2,2 до 3,2 — амфотерные окислы и более 3,2 — в водной среде образуют кислоты.

2. Катионы, имеющие значение более 2,2, образуют летучие хлориды, которые являются непроводниками в жидком состоянии.

3. Теплота гидратации ионов (если их считать находящимися в газообразном состоянии) возрастает с величиной ионного потенциала.

4. Теплота растворения солей, имеющих общий анион, возрастает с

ионным потенциалом (исключение составляют фтористые соли).

5. Возрастание ионного потенциала катиона и высокая температура имеют одинаковый эффект в отношении полиморфизма и устойчивости для соединений с общим анионом.

6. Кристаллы бинарных соединений с увеличением ионных потенциалов их компонентов увеличивают свою твердость.

Диаграмма ионных потенциалов в координатах: валентность — ионный радиус впервые в геохимии была применена В. М. Гольдшмидтом в 1934 г., а А. Е. Ферсманом в 1935 г. Она использовалась в работах В. В. Щер-

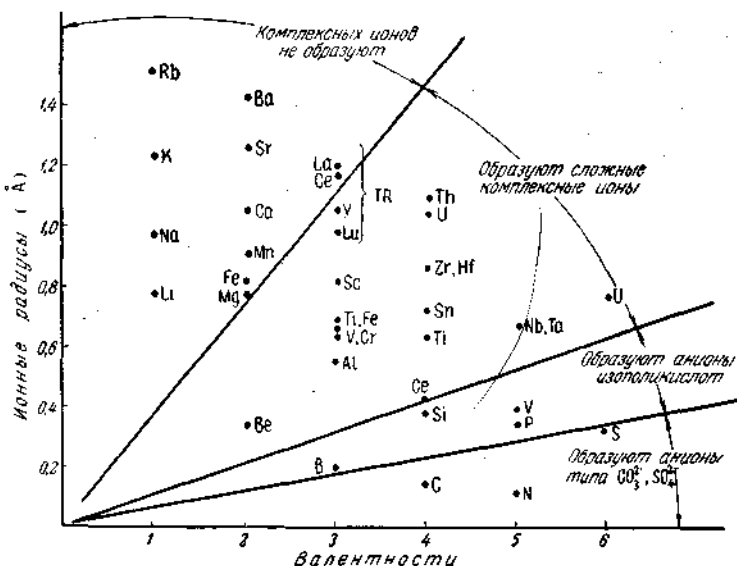


Рис. 27. Положение элементов, образующих сложные комплексы на диаграмме ионных потенциалов

СТРОЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ АНИОНОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА КАТИОНА

Ионы	Ионные потенциалы	Анионы				
		$\text{SiO}_4^{4-}$	$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	$\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$	$\text{Si}_3\text{O}_8^{6-}$	$\text{Si}_4\text{O}_{10}^{8-}$
C4+	26					
B3+	15					
Ti4+	6,25					
Be2+	5,88	Be <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
Al3+	5,26	Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub>				
Zr4+	4,60	ZrSiO <sub>4</sub>				
Th4+	3,64	ThSiO <sub>4</sub>				
Sc3+	3,61	—	Sc <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			
Y3+	2,83	—	Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			
Mg2+	2,56	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	—	Mg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		
Ca2+	1,89	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>6</sub>		
Sr2+	1,57	Sr <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	—	Sr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		
Ba2+	1,40	Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	—	Ba <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Li1+	1,28	Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	—	Li <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Na1+	1,02	Na <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	—	Na <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
K1+	0,75	Na <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	—	Na <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	K <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
Rb1+	0,67	Na <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	—	Na <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Rb <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Rb <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
Cs1+	0,61	Na <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	—	Na <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Cs <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cs <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>9</sub>

Не образуется

бины. На основе этой диаграммы была построена диаграмма устойчивости (прочности) комплексных анионов, участвующих в геохимических процессах (рис. 27).

Увеличение величины ионного потенциала слева сверху вниз направо соответствует уменьшению величины рН выпадения гидроокиси (для оснований и амфотерных окислов). Поэтому в морской воде, рН которой 8,2—8,5 (в среднем 8,35), могут присутствовать только те металлические ионы, которые располагаются в левом верхнем углу диаграммы (щелочи, Са, Mg) и которые при рН ≤ 8,5 не образуют осадков трудно

растворимых гидроокисей (см. рис. 26). Ионный потенциал пропорционален введенной А. Е. Ферсманом величине  $VE_K$ .

Так Г. Рамберг (1954) показал, как в зависимости от величины ионного потенциала (понимая под этим отношение валентности к ионному радиусу) меняется степень полимеризации силикатного аниона силикатов, которые способны образовывать катионы. Приводимая табл. 27 достаточно наглядно выражает сказанное.

В. В. Щербина (1964) использовал ионные потенциалы катионов для оценки степени кислотности или щелочности силикатных расплавов.

## 11. ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ

Для точного вычисления энергии кристаллической решетки необходимо учитывать поляризацию, которая далеко не всегда может быть учтена. Поэтому при расчете энергии решетки ионных соединений, чтобы исключить поправку на поляризацию, Л. Полинг (1932 г.) предложил ввести понятие электроотрицательности, понимая под ней «способность атома в молекуле к притяжению валентных электронов»\*, а Р. Мулликен (1934) установил зависимость между электросродством, потенциалом ионизации и электроотрицательностью. Электроотрицательность позволяет судить (а для неизвестных соединений предсказывать) о степени ионности или ковалентности связи рассматриваемых соединений. Чем больше разность электроотрицательностей, тем более ионный характер имеет данное соединение и, наоборот, с уменьшением этой разности возрастает роль ковалентной связи. Соответственно возрастает способность к образованию комплексных соединений. Если взглянуть на изменение величин электроотрицательностей в периодической системе, то бросается в глаза, что у литофильных катионов электроотрицательность уменьшается от лития к цезию и от магния к барию, т. е. с увеличением ионного радиуса. Чем меньше электроотрицательность, тем больше ионность данного соединения. У халькофильных элементов электроотрицательность выше, чем у литофильных элементов этой же группы периодической системы, что свидетельствует о меньшей ионности соответствующих халькофильных соединений и о значительно большей спо-

собности халькофильных элементов к комплексообразованию, чем литофильных элементов тех же валентностей и тех же размеров ионов.

Изменение величин электроотрицательностей халькофильных элементов более сложно, чем литофильных.

У анионов кислорода и особенно фтора электроотрицательность возрастает с номером группы периодической системы и приобретает максимальные значения. Эти цифры говорят о том, что ионность фтористых соединений выше, чем окислов, а окислов — выше, чем сульфидов.

В начале 50-х годов А. Э. Рингвуд (1955) использовал величины электроотрицательности для характеристики поведения химических элементов в ходе магматической кристаллизации, причем сформулировал следующее правило: «Всегда, когда кристаллу представляется возможность выбирать два элемента, обладающие заметно различными электроотрицательностями, элемент с наименьшей электроотрицательностью является предпочтительным, потому что он образует более сильную и более ионную связь, чем другие».

Это правило наглядно иллюстрируется правилом направленного изоморфизма, когда, например,  $Fe^{2+}$ , имеющее величину электроотрицательности 1,65, замещается  $Sc^{3+}$  электроотрицательностью 1,3;  $Zn^{2+}$  электроотрицательностью 1,7 замещается  $Cd$  (1,5) и т. д.

Л. Полинг вычислял величины электроотрицательностей из энергий ординарных связей ионов, используя принцип аддитивности, т. е. считая, что энергия связи складывается из пая, вносимого катионом и анионом. Величины электроотрицательностей по Л. Полингу приведены ниже.

\* Формулировка дана по С. С. Бацанову.

H <sup>1+</sup> 2,1												
Li <sup>1+</sup> 1,0	Be <sup>2+</sup> 1,5	B <sup>3+</sup> 2,0	C <sup>4+</sup> 2,5	N <sup>5+</sup> 3,0	O <sup>6+</sup> 3,5	F <sup>7+</sup> 4,0						
Na <sup>1+</sup> 0,9	Mg <sup>2+</sup> 1,2	Al <sup>3+</sup> 1,5	Si <sup>4+</sup> 1,8	P <sup>5+</sup> 2,1	S <sup>6+</sup> 2,5	Cl <sup>7+</sup> 3,0						
K <sup>1+</sup> 0,8	Ca <sup>2+</sup> 1,0	Sc <sup>3+</sup> 1,3	Ti <sup>4+</sup> 1,6	V <sup>3+</sup> 1,35	Cr <sup>3+</sup> 1,6	Mn <sup>2+</sup> 1,4	Fe <sup>2+</sup> 1,65	Fe <sup>3+</sup> 1,8	Co <sup>2+</sup> 1,7	Ni <sup>2+</sup> 1,7	Cu <sup>2+</sup> 2,0	
Cu <sup>1+</sup> 1,8	Zn <sup>2+</sup> 1,7	Ga <sup>3+</sup> 1,6	Ge <sup>4+</sup> 1,7	As <sup>5+</sup> 2,0	Se <sup>6+</sup> 2,4	Br <sup>7+</sup> 2,8						
Rb <sup>1+</sup> 0,8	Sr <sup>2+</sup> 1,0	Y <sup>3+</sup> 1,3	Zn <sup>4+</sup> 1,6							Ru <sup>4+</sup> 2,05		
Ag <sup>1+</sup> 1,8	Cd <sup>2+</sup> 1,5	In <sup>3+</sup> 1,3	Sn <sup>4+</sup> 1,8	Sb <sup>3+</sup> 1,8	Te <sup>4+</sup> 2,1	J 2,4						
			Sn <sup>2+</sup> 1,65									
Cs <sup>1+</sup> 0,7	Ba <sup>2+</sup> 0,85	TR <sup>3+</sup> 1,05— —1,2										
	Hg <sup>2+</sup> 1,9	Tl <sup>1+</sup> 1,5	Pb <sup>2+</sup> 1,6	Bi <sup>3+</sup> 1,8								
		Tl <sup>3+</sup> 1,9										

В СССР первые работы по электроотрицательности принадлежат А. Ф. Капустинскому, которым введено понятие «кристаллохимической электроотрицательности».

Согласно А. Ф. Капустинскому кристаллохимическая электроотрицательность имеет размерность энергии, характеризует энергию присоединения электрона к иону, «борьбу»

ионов в решетке за обладание электронами, т. е. имеет тенденцию к переходу из ионного в неионизированное состояние.

Приняв для аниона фтора кристаллохимическую электроотрицательность 1,0, для других ионов будем иметь следующие значения (Капустинский, 1949):

H <sup>-</sup> 1,8							
Li <sup>1+</sup> 16,5	Be <sup>2+</sup> 21,2	B <sup>3+</sup> 24,4	C <sup>4+</sup> 30,2	—	O <sup>2-</sup> 1,8	F <sup>1-</sup> 1,0	

Na <sup>1+</sup> 15,6	Mg <sup>2+</sup> 19,7	Al <sup>3+</sup> 23,0	Si <sup>4+</sup> 26,6	—	S <sup>2-</sup> 0,4	Cl <sup>1-</sup> 2,1
K <sup>1+</sup> 14,8	Ca <sup>2+</sup> 18,6	Sc <sup>3+</sup> 21,3	Ti <sup>4+</sup> 25,0	—	Cr <sup>3+</sup> 22,5	Mn <sup>4+</sup> 26,1
Cu <sup>1+</sup> 17,5	Zn <sup>2+</sup> 20,0	Ga <sup>3+</sup> 22,8	—	—	Se <sup>2-</sup> 0,1	Br <sup>1-</sup> 2,3
Rb <sup>1+</sup> 14,5	Sr <sup>2+</sup> 18,1	—	—	—	—	—
Ag <sup>1+</sup> 16,8	Cd <sup>2+</sup> 19,0	In <sup>3+</sup> 22,2	Sn <sup>4+</sup> 24,2	—	—	J <sup>1-</sup> 2,7
Cs <sup>1+</sup> 14,1	Ba <sup>2+</sup> 17,6	La <sup>3+</sup> 20,1	—	—	—	—
		Tl <sup>3+</sup> 15,2	Pb <sup>4+</sup> 24,8	—		
			Pb <sup>2+</sup> 18,0	—		

А. Ф. Капустинский подчеркивал, что «система кристаллохимических электроотрицательностей позволяет найти энергию кристалла по энергетическим характеристикам отдельных ионов, не входя в противоречие с очевидным фактом неаддитивности ионных связей».

В 1946 г. Б. В. Некрасовым была опубликована статья об электросродстве химических элементов. Под электросродством понимают энергию притяжения данным атомом электронного облака валентной связи или, иными словами, для химических соединений — это энергия притяжения атомом связующих электронов.

Ниже приводятся следующие значения констант электросродства (по Б. В. Некрасову):

H 312						
Li 124	Be 418	B 871	C 1481	N 2246	O 3170	F 4243

Na 118	Mg 345	Al 653	Si 1037	P 1490	S 2022	Cl 2625
K 110	Ca 273					
Cu 177	Zn 412	Ga 705	Ge 1045	As 1438	Se 1911	Br 2508
Rb 96	Sr 253					
Ag 174	Cd 388	In 644	Sn 936	Sb 1279	Te 1705	J 2269
Cs 89	Ba 230					
Au 212	Hg 431	Tl 685	Pb 1013	Bi 1284		

А. С. Поваренных (1956), относя эти величины к единице валентности, получил свою систему величин электроотрицательностей, пользуясь формулой

$$E = \frac{I_n}{n} + F,$$

где  $E$  — электроотрицательность;  
 $I_n$  — потенциал ионизации атома до соответствующего валентного состояния, ккал/г-атом;  
 $n$  — валентность;  
 $F$  — сродство к электрону, ккал/г-атом.

Последняя величина имеет суще-

ственное значение для элементов IV—VII групп периодической системы элементов.

На основании проведенных расчетов А. С. Поваренных (1956) дает следующие величины электроотрицательностей (ккал/г-атом) (Цифры в скобках получены экстраполяцией):

H 328										
Li 125	Be 250	B 290	C 380	N 460	O 530	F 605				
Na 118	Mg 174	Al 220	Si 270	P 320	S 385	Cl 455				
K 100	Ca 137	Sc 200	Ti <sup>4+</sup> 260	V <sup>5+</sup> 315	Cr <sup>6+</sup> 370	Mn <sup>4+</sup> 350				
			Ti <sup>3+</sup> 220	V <sup>3+</sup> 235	Cr <sup>3+</sup> 250	Mn <sup>3+</sup> 260	Fe <sup>3+</sup> 245			
						Mn <sup>2+</sup> 170	Fe <sup>2+</sup> 185	Co <sup>2+</sup> 200	Ni <sup>2+</sup> 220	
Cu <sup>2+</sup> 235	Zn 208	Ga 235	Ge <sup>4+</sup> 265	As <sup>5+</sup> 305	Se 355	Br 425				
Cu <sup>1+</sup> 177				As <sup>3+</sup> 220						
Rb 97	Sr 125	Y 160	Zr 200	Nb <sup>5+</sup> 240	Mo <sup>6+</sup> 275					
Ag 175	Cd 195	In 215	Sn <sup>4+</sup> 235	Sb <sup>5+</sup> 265	Te 315	I 375				
				Sb <sup>3+</sup> 195						
Cs 89	Ba 115	La <sup>3+</sup> 147	Ce <sup>4+</sup> 190	Ta <sup>5+</sup> (215)	W <sup>6+</sup> (245)	Re <sup>7+</sup> 260	Pt <sup>2+</sup> 200			
		Ce <sup>3+</sup> (150)								

Au <sup>1+</sup> 212	Hg <sup>2+</sup> 215	Tl <sup>3+</sup> 230	Pb <sup>4+</sup> 245						
		Tl <sup>1+</sup> 140	Pb <sup>2+</sup> 170	Bi <sup>3+</sup> 195					
			Th <sup>4+</sup> 165		U <sup>4+</sup> (195)				

## 12. ИЗОМОРФИЗМ

Под изоморфизмом понимают способность близких по свойствам элементов в переменных количествах взаимозамещать друг друга в кристаллических решетках. (Это понятие в зарубежной литературе часто выражают словом «диадохия»). Различают совершенный изоморфизм, когда один элемент может замещаться другим в любом соотношении (например золото — серебро или анортит — альбит) и несовершенный, когда такое замещение ограничивается известными пределами.

Первоначально, когда еще не проводились рентгеновские исследования кристаллических величин, признаком образования смешанных кристаллов была одинаковая кристаллическая форма. В дальнейшем же стало известно, что и при одинаковой кристаллической форме и даже при почти одинаковых межатомных расстояниях в тождественных кристаллических решетках (например, KCl и PbS) никакого взаимозамещения не происходит. Для таких соединений введен термин «изоструктурные соединения», в отличие от собственно изоморфных, способных образовывать смешанные кристаллы.

Физическая химия изучает: 1) твердые растворы первого рода, когда происходит замещение атомов или ионов в кристаллической решетке

одного элемента другим (это собственно и есть изоморфизм), и 2) твердые растворы второго рода, когда растворимое вещество располагается между атомами растворителя, например, водород в металлическом палладии (явление окклюзии водорода), углерод в металлической платине, азот в металлическом железе (фазы внедрения). Иногда растворы второго рода называют твердыми растворами Хэгга — ученого, впервые правильно и детально изучившего их природу.

В отличие от обычных смешанных кристаллов, каковыми являются нормальные изоморфные смеси, существуют и так называемые аномальные смешанные кристаллы. Они образуются обычно не изоморфными соединениями, а соединениями, которые только в строго определенной плоскости могут давать послойные эпитахические сращения и в большинстве случаев обладают очень ограниченной «смесимостью». В качестве примера рассмотрим PbS и Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Эти два соединения при больших соотношениях образуют целый ряд минералов из группы сульфосолей: козалит Pb<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, галенобисмутит PbBi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, бончевит PbBi<sub>4</sub>S<sub>7</sub> и др. При невысоких же содержаниях сульфида висмута Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> образует с PbS по плоскости октаэдра галенита закономерные сращения тонких пленок, обуславливая этим появление



в галените совершенно не характерной для него октаэдрической спайности. (Обзор аномальных смешанных кристаллов в 1935 г. дан Г. Зейфертом). По мере накопления фактического материала была обнаружена группа соединений, которые несмотря на их различные химические формулы (что запрещается классическими законами изоморфизма) оказались все-таки изоморфными, например,  $\text{CaF}_2$  и  $\text{YF}_3$ . Сначала пытались их изоморфизм рассматривать как гетеровалентный изоморфизм соединений типа  $\text{AX}_2$ , а именно  $\text{CaF}_2$  и  $\text{YOF}$  — где замена двухвалентного кальция равным по величине ионом трехвалентного иттрия компенсируется замещением одновалентного фтора двухвалентным кислородом. Однако очень точные химические анализы показали содержание фтора, отвечающее  $\text{YF}_3$ . Тогда родилась вторая гипотеза, что в решетке  $\text{CaF}_2$  каждые три иона кальция замещаются только двумя ионами иттрия и таким образом достигается электронейтральность ценою того, что  $1/3$  освобожденных кальцием мест остается вакантной. Но в этом случае плотность смешанных кристаллов была бы ниже реально наблюдаемой, поэтому приходится допустить изоморфизм  $\text{CaF}_2$  и  $\text{YF}_3$ , хотя с точки зрения классических кристаллохимических представлений для  $1/3$  фтора, связанного с иттрием, места в кристаллической решетке  $\text{CaF}_2$  нет.

Очень затрудняет изучение границ изоморфной смесимости в природных минералах существование так называемых неструктурных (по Л. В. Таусону «не изоморфных») или по Г. Нэурбургу — «интерстициальных» примесей, заключенных в дефектах кристаллических решеток кристаллохимически чуждых ионов или их соединений, например

урана в полевых шпатах (Таусон, 1956). Эти примеси, в отличие от изоморфных, могут быть извлечены из минерала специфическими растворителями, не разрушающими кристаллическую решетку минерала-хозяина. Например, раствор углекислого аммония, не действующий на полевой шпат, способен извлечь до 60—70% (по Л. В. Таусону) находящихся в дефектах его решетки микроскопически не обнаруживаемых соединений урана (содержащихся в полевом шпате в тысячных долях процента).

Явление изоморфизма известно уже полтора столетия.

И. Н. Фукс в 1815 г. писал об «изменяющихся составных частях кристалла»; Ф. С. Бедан в 1818 г. установил, что  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  при совместной кристаллизации дают смешанные кристаллы, содержащие железо и цинк в переменных количествах.

Е. Митчерлих в 1819 г., изучив образование смешанных кристаллов  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ , ввел понятие изоморфии и впервые формулировал закон изоморфии: «Одинаковое число атомов, связанных одинаковым образом, обуславливает появление одинаковых кристаллических форм, причем кристаллическая форма основана не на природе атомов, а на их количестве и способе соединения».

Следующим крупным этапом в изучении изоморфизма была диссертация Д. И. Менделеева («Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу». СПб, 1856 г.). Он выделял «триады» изоморфных элементов:  $\text{Cl—Br—I}$ ;  $\text{S—Se—Te}$ ;  $\text{Ca—Sr—Ba}$  и т. д., считая, что изоморфизм между элементами является критерием для расположения их в периодической си-

стеме, над созданием которой он в те годы работал.

В то время господствовали представления об изовалентном изоморфизме. Г. Чермак ввел понятие гетеровалентного изоморфизма  $\text{CaAl}—\text{NaSi}$ . Он показал, что сложные формулы олигоклаза, андезина, битовнита могут быть упрощены, исходя из непрерывного изоморфного ряда апортит — альбита. Большого внимания заслуживает монографическая сводка всех сведений по изоморфизму, не потерявшая значения и по сей день, выдающегося армянского минералога А. Е. Арцруни, возглавлявшего кафедру минералогии в Аахене (Германия) и принимавшего деятельное участие в геологической жизни России.

Новым этапом в истории изоморфизма было опубликование одним из основоположников современной геохимии В. И. Вернадским в 1910 г. таблицы изоморфных рядов элементов. В этой таблице, состоящей из 20 рядов, В. И. Вернадский отмечал изоморфизм для коры выветривания (вадные минералы), для метаморфической оболочки (фреатические минералы) и для магматической оболочки (ювенильные минералы). Учет генетических особенностей изоморфизма был крупным шагом вперед в развитии геохимии.

Следующий этап в развитии изоморфизма — изучение методами рентгеноструктурного анализа внутреннего строения кристаллов. В. М. Гольдшмидт, В. Г. Захарясен и Т. В. Барт дали в 1922—1926 гг. таблицу размеров ионов («кристаллообразующих единиц»), а В. Гримм (1922 г.) сформулировал условия изоморфизма.

Это был период расцвета структурно-геометрического изучения изоморфизма.

В 1936 г. на основе установленного в 1933 г. А. Ф. Капустинским II принципа кристаллохимии А. Е. Ферсманом (1936) была опубликована работа об энергетических константах ионов и о направленном («полярином») изоморфизме, было заложено новое энергетическое направление в изучении изоморфизма.

В. С. Соболев и О. С. Соболева увязали явление изоморфизма с образованием твердых растворов разных типов физико-химических систем. В 1958 г. М. Вендель (Венгрия) опубликовал работы, посвященные разбору явлений изоморфизма. Термодинамическая интерпретация изоморфизма дана в работах Э. Гутенгейма, Г. Рамберга, Н. С. Файфа и молодых советских ученых В. С. Урусова, И. Д. Рябчикова и А. А. Маракуцева.

Этот исторический обзор характеризует те аспекты, по которым шло развитие геохимии.

Что же требуется для изоморфной смесимости двух веществ?

1. Общность химической формулы соединения, т. е. оба соединения должны отвечать одной из формул:  $\text{AX}$ ;  $\text{AX}_2$ ;  $\text{A}_2\text{X}_3$ ;  $\text{ABX}_4$  и т. д., где А, В — катионы, а X — анион, причем совершенно не обязательно, чтобы валентности слагающих их ионов были одинаковыми, например изоморфны  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CePO}_4$  и  $\text{ThSiO}_4$  и др. Более того, гетеровалентный изоморфизм в природе, видимо, более распространен, чем изовалентный, особенно если вспомнить ряд плагиоклазов, диопсид — авгит — эгирина, роговых обманок, хлоритов и т. д.

2. Близость параметров кристаллической решетки (т. е. межуатомных расстояний или, что почти то же, ионных радиусов).

Разница в параметрах обычно не превышает 13%. У более просто построенных соединений и в более симметричных решетках она меньше, для катионов, связывающих листы слоистых решеток, — больше (калий в слюдах; медь, кальций, свинец в уранофосфатах и др.). Эта разница также больше в случае комплексных соединений сложного состава (например, OH- и F-содержащих титано-ниобатов, содержащих Ca, Fe, TR, Th, U, Na и другие элементы). В минералах содалитовой группы  $Cl^-$  замещается  $S^{2-}$ .

Уместно упомянуть и о «посреднической» роли промежуточных по размерам элементов. В 1937 г. автором предположительно было высказано, что селен, изоморфно замещающий серу в сульфидах, обладая большими размерами, раздвигает решетку сульфидов, увеличивая параметры решетки и тем самым способствуя вхождению еще более крупного теллура, которому самостоятельно войти в решетку сульфидов трудно из-за слишком большого различия в размерах атомов (и ионов) серы и теллура.

Хотя это предположение и подвергалось критике, но А. Ю. Малевским (1963) оно было подтверждено экспериментально.

3. Близость химических свойств изоморфных соединений, точнее близость характера связи (степень ионности — ковалентности) или, иначе, близость поляризационных свойств.

Так, несмотря на разные растворимости  $BaSO_4$  и  $KMnO_4$  изоморфны, так как обладают одинаковым типом связи, тогда как ионное соединение  $KCl$  не изоморфно с ионоструктурным

$PbS$ , обладающим почти такими же параметрами решетки, но в значительной степени ковалентным. (Поляризационные свойства  $K^{1+}$  и  $Cl^{1-}$  несравненно слабее, чем  $Pb^{2+}$  и  $S^{2-}$ ).

В значительной степени для ионовалентных одноионных соединений это проявляется в близости энергий кристаллических решеток, но все же правильнее использовать величину энергии атомизации, особенно для соединений разновалентных ионов.

В качестве примеров ионовалентного изоморфизма могут быть приведены катионы одновалентные литофильные  $K-Rb-Cs-(Tl)$ , двухвалентные  $Ca-Sr-Ba-Ra-Pb$  или  $Mg-Fe-Mn-Ni-Co$ , трехвалентные  $Al-Fe-V-Cr-Mn-Ti-Ga$ ,  $In$  или  $Sc-Y-TR$ , четырехвалентные  $Zr-Hf-Th-U$ ; халькофильные, одновалентные  $Cu-Ag-Tl$ , двухвалентные  $Zn-Cd$ , трехвалентные  $As-Sb-Bi$  и т. д.

Примерами гетеровалентного изоморфизма могут быть элементы «диагональных рядов» периодической системы  $Li^{1+}-Mg^{2+}-Sc^{3+}-Zr^{4+}-Ta^{5+}$  (изоморфизм достаточно отчетливо проявляется только между соседними элементами ряда)  $Na^{1+}-Ca^{2+}-Y^{3+}-Th^{4+}$ ;  $K^{1+}-Sr^{2+}-La^{3+}$ ;  $Al^{3+}-Ti^{4+}-Nb^{5+}-W^{6+}$ . Помимо этого гетеровалентный изоморфизм проявляется в ряду  $Fe^{2+}-Fe^{3+}-Ti^{4+}$ , например изоморфизм гематита  $Fe_2O_3$  и ильменита  $FeTiO_3$  или магнетита  $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$  и ульвошпинели  $Ti^{4+}Fe^{2+}_2O_4$ .

Примерами изоморфных (и ионоструктурных) минералов с гетеровалентным изоморфизмом могут служить:

Ромбоэдрические  
Доломит  $CaMgC_2O_6$   
Норденшельдит  $CaSnB_2O_6$   
Ромбические  
Оливин  $(Mg, Fe)_2SiO_4$   
Хризоберилл  $Al_2BeO_4$

Моноклинные  
Датолит  $CaBSiO_4(OH)$   
Гердерит  $CaFePO_4(OH)$   
Кубические  
Содалит  $3NaAlSiO_4 \cdot NaCl$   
Гельвин  $3MnBeSiO_4 \cdot MnS$

Кубические: гроссуляр  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  и криолитионит  $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{Li}_3\text{F}_{12}$ .  
Ромбоэдрический ряд:  $\text{NaNO}_3$ — $\text{CaCO}_3$ — $\text{ScBO}_3$

Касаясь анионов, в первую очередь следует отметить изоморфизм Cl—Br—J, особенно наглядно проявляющийся в щелочных галогенидах.

По своим кристаллохимическим свойствам анион  $\text{F}^{1-}$  ближе к анионам  $\text{OH}^{1-}$  и даже  $\text{O}^{2-}$ , чем и объясняется электронейтральность в силикатах и фосфатах при гетеровалентных изоморфных замещениях и изоструктурность с большей или меньшей степенью проявления изоморфизма у таких соединений, как перовскит  $\text{CaTiO}_3$  и  $\text{KMnF}_3$ ; оливин  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{BeF}_4$ ; ториацит  $\text{ThO}_2$  и флюорит  $\text{CaF}_2$ ; барит  $\text{BaSO}_4$  и авогадрит (K, Cs)  $\text{BF}_4$ .

В группе халькогенидных анионов изоморфизм широко проявляется у  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{Se}^{2-}$ , и у  $\text{Se}^{2-}$  и  $\text{Te}^{2-}$ , но почти не проявляется у  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{Te}^{2-}$ . У оксидионов гетеровалентный изоморфизм (а скорее только изоструктурность) выражен в ряду  $\text{NO}_3^{1-}$ — $\text{CO}_3^{2-}$ — $\text{BO}_3^{2-}$  ( $\text{PO}_4^{3-}$ ); в некоторых случаях — в ряду  $\text{SiO}_4^{4-}$ — $\text{PO}_4^{3-}$ — $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ — $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$ — $\text{ReO}_4^{1-}$ .

Изоморфизм анионов зависит от изоморфизма катионов. В. И. Вернадский в 1910 г. отметил зависимость изоморфных замещений от генетических условий. Им были объединены, дополнены и развиты известные к тому времени примеры изоморфных замещений. Его изоморфные ряды, построенные на основании фактических данных, не потеряли своего значения и в настоящее время.

*Изоморфные ряды В. И. Вернадского*

I. Кора выветривания (вадозные минералы). II. Метаморфическая оболочка (фреатические минералы). III. Магматическая оболочка (ювенильные минералы).

1	$\text{Al, Fe, Cr, Mn}$		$\text{Ti, B, (Y), (Ce), V, In (?)}$
	I		
	II		
	III		
2	$\text{Ba, Ca, Sr, Pb}$		
	II, III		
	I		
3	$\text{Br, I, Cl, F}$		
	I		
	II, III		
4	$\text{V, P, As, Sb (?)}$		
	I		
5	$\text{Bi, Sb, As}$		
	II III (?)		
6	$\text{K, Na, Cs, Rb}$		$\text{Tl, Li, H}$
	I		
	II, III		
7	$\text{W, Mo}$		
	I		
8	$\text{Ge, Sn}$		
	II		
9	$\text{Mg, Mn, Fe, Zn, Cd, Cu, Ni, Co, In (?)}$		
	I		
	II, III		
10	$\text{Au, Ag, Hg, Cu, Pb, Tl}$		
	I		
	II, III		
11	$\text{Pt, Fe, Pd, Ir, Rh, Cu}$		
	III		
12	$\text{Os, Ru, Rh, Ir}$		
	III		
13	$\text{Ca, Mg, Mn, Fe}$		
	I		
	II, III		
14	$\text{O, F}$		
	III		

15 Co, Fe, Ni

I

II

16 Si, Ti, Zr, Mn

II, III

17 Th, U

III

18 Zr, Hf

III

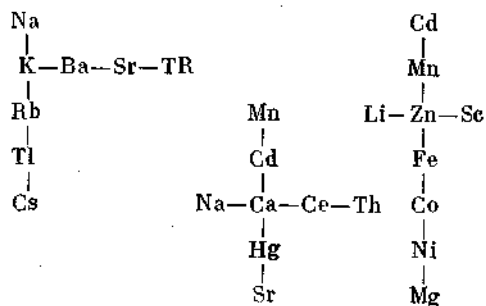
19 Nb, Ta

III

20 Se, S, Te (?)

II, III

А. Е. Ферсманом (1933 г.) были предложены «звезды изоморфизма», показывающие изоморфные связи между элементами:



Ф. Махачки, исходя из чисто геометрических соображений, для не очень поляризованных катионов, в основном литофильных, дал такую классификацию:

- Z — катионы с радиусом от 0,4 до 0,57Å: от  $Si^{4+}$  ( $r_i=0,39\text{Å}$ ),  $Ge^{4+}$  до  $Al^{3+}$  ( $r_i=0,57\text{Å}$ )
- У — катионы с радиусом от 0,57 до 0,91Å: от  $Al^{3+}$  ( $r_i=0,57\text{Å}$ ),  $Ga^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Li^{1+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Sn^{4+}$  и др. до  $Mn^{2+}$  включительно
- X — катионы с радиусом от 0,9 до 1,1Å: от  $Mn^{2+}$  ( $r_i=0,91\text{Å}$ ),  $Na^{1+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Lu^{3+}$  и до  $Tb$  ( $r_i=1,09\text{Å}$ )  $Y^{3+}$ ,  $Tl^{3+}$ ,  $U^{4+}$ ,  $Th^{4+}$  ( $r_i=1,10\text{Å}$ )

W — катионы с радиусом больше 1,1Å: от  $K^{1+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Rb^{1+}$ ,  $Tl^{1+}$ ,  $Cs^{1+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  и др. до  $Gd$  ( $r_i=1,11\text{Å}$ ).

Таким образом, биотит, по Махачки, будет изображаться так:  $WY_3[Z_4O_{10}](OH, F)_2$ . Это упрощает написание минералов сложного состава, но с химической точки зрения такие формулы очень обезличены.

Рассмотрим случаи, когда изоморфные смеси не образуются.

Несмотря на изоморфизм  $Ca^{2+}$  и  $Sr^{2+}$ , их сульфаты не изоморфны, так как гипс кристаллизуется с двумя молекулами воды в моноклинной решетке, а целестин (всегда безводный) кристаллизуется в ромбической. С ним изоструктурен  $CaSO_4$  (безводный сульфат кальция).  $ZnO$  кристаллизуется в гексагональной решетке типа вюртцита, тогда как  $MgO$ ,  $FeO$ ,  $MnO$  — в кубической типа  $NaCl$ .

Такую же кубическую решетку типа  $NaCl$  образуют  $MgS$  и  $MgSe$ , тогда как  $MgTe$  кристаллизуется в решетке типа вюртцита. Виллемит  $Zn_2SiO_4$ , так же как и фенакит  $Be_2SiO_4$ , кристаллизуется в тригональной ромбоэдрической решетке, в то время как оливин ( $Mg, Fe, Mn$ ) $_2SiO_4$  — в ромбической. Подобных примеров можно привести много.

Особо следует рассмотреть сфалерит, так как слагающие его компоненты  $ZnS$ ,  $FeS$  и  $MnS$  имеют:  $ZnS$  — решетку сфалерита — алмаза;  $FeS$  — решетку типа  $NiAs$ , а  $MnS$  — решетку типа  $NaCl$ . Эти три компонента образуют изоморфную смесь, но растворимость  $FeS$  в  $ZnS$  не более 30% (чаще до 18%), а  $MnS$  в  $ZnS$  обычно не выше 5% (весовых)

Исследования Г. Куллеруда показали, что с повышением температуры, при прочих равных условиях, содер-

жание железа закономерно увеличивается. Однако существует много факторов, ограничивающих возможность использования этого геологического термометра. Это доказано исследованиями ряда советских авторов.

Н. В. Белов и Е. А. Победимская отметили, что если в решетку  $ZnS$  входит до 30%  $FeS$ , то в пирротине цинк практически отсутствует. А. И. Гинзбург считает, что если в сподумене  $LiAlSi_2O_6$  часто присутствует до 1,5—2,5% натрия, то в альбите и нефелине (не говоря уже о жадеите) литий практически отсутствует. А. Е. Ферсман (1936) привел 14 подобных примеров: присутствие бария и иногда свинца в калиевом полевоом шпате и отсутствие калия в бариевых и свинцовых минералах; то же относительно скандия в магнетитно-железистых минералах при отсутствии заметных количеств магния и железа в тортвейтите, присутствие кадмия в кальциевых минералах при отсутствии кальция в кадмиевых, и ряд других примеров. А. Е. Ферсман объясняет это энергетической «выгодностью» одностороннего (направленного) изоморфизма, подтверждая числами энергетических констант  $E_k$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белов Н. В., Головастики Н. И. Геометрическая интерпретация статистического равенства Захаряссена. Докл. АН СССР, т. 104, № 1, 1955.
- Григорьев Д. П. Основы конституции минералов. М., изд-во «Недра», 1966.
- Капустинский А. Ф. Универсальное уравнение энергии решетки ионных кристаллов. «Журн. общей химии», 13, 1943, № 7—8.
- Капустинский А. Ф. Электроотрицательность и энергия кристаллической решетки. Докл. АН СССР, т. 67, № 3, 1949.
- Капустинский А. Ф. Новая физико-химическая константа «кристалло-

химическая электроотрицательность». Докл. АН СССР, т. 67, № 4, 1949.

Лебедев В. И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Л., изд. ЛГУ, 1957.

Малевский А. Ю. О влиянии селена на изоморфное замещение серы теллуром в сульфидах. Докл. АН СССР, т. 152, № 1, 1963.

Некрасов Б. В. Электросродство химических элементов. «Журн. общей химии», т. 16, 1946, № 11.

Ормонг Б. Ф. О неточном использовании в литературе понятия энергии решетки и целесообразности введения понятия энергии атомизации твердого тела. «Журн. физ. химии», 31, 1957, № 2.

Победимская Е. А., Белов Н. В. Кристаллохимические особенности сульфидов и халькогенидов. «Геохимия», 1966, № 2.

Поваренных А. С. О количественной оценке состояния химической связи в минералах. Докл. АН СССР 109, № 5, 1956.

Соболев В. С. Энергия кристаллической решетки и законы распределения ионов в минералах. Минер. сб. Львовского геол. об-ва, № 2, 1948.

Таусон Л. В. К геохимии урана в гранитоидах Черновинского массива (Горный Алтай). «Геохимия», 1956, № 3.

Урусов В. С. К вопросу об использовании понятия энергии кристаллической решетки. «Геохимия», 1965, № 5.

Урусов В. С. Химическая связь в кремнеземе и силикатах. «Геохимия», 1967, № 4.

Ферсман А. Е. Геохимические параметры железа. «Успехи химии», 1935, № 5.

Ферсман А. Е. Направленный (полярный) изоморфизм. Докл. АН СССР, т. 1, № 3, 1936.

Щербина В. В. К геохимии силикатных расплавов. Зап. Всесоюз. минер. об-ва, т. 93, № 5, 1964.

Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений. М., изд-во АН СССР, 1951.

Cartledge G. H. Studies on the periodic system. I The ionic potential as a periodic function. II The ionic potential and related properties. J. Amer. Chem. Soc., 50, N 11, 2855—2872, 1928.

Evans R. C. Einführung in die Kristallchemie. Leipzig, 1954.

Goldschmidt V. M. Drei Vorträge über Geochemie. Geol. Fören. Förh. Stockholm. 1934, Mai — Okt. p. 409.

Mulliken R. S. A new electronegativity scale; together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities. *J. Chem. Phys.*, 2, N 11, 1934.

Pauling L. The nature of the chemical bond. III Edit., N. Y., Cornell University Press, 1960.

Ramberg H. Relative stabilities of some sample silicates as related to the

polarization of the oxygen ions. *Amer. Miner.*, 39, N 3/4, 1954.

Ringwood A. E. The principles governing trace element distribution during magmatic crystallization. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 7, 189—202, 242—254, 1955.

Seifert H. Die anomalen Mischkristalle. *Fortschr. Miner.* 19, 103—182, 1935.

## Часть II

# ГЕОХИМИЯ ЭНДОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

### Глава VI

## МАГМАТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

### 1. РОЛЬ МАГМАТИЗМА В ОБРАЗОВАНИИ ЗЕМНОЙ КОРЫ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ МАГМЫ

Эндогенные процессы образования минералов, горных пород и руд на основе огромнейшего фактического материала, накопленного за очень многие десятилетия, ученые справедливо связывают в значительной степени с магматическим процессом. Однако если полвека тому назад предполагалось, что на глубине, под всей земной корой существует расплавленная силикатная магма, то в настоящее время на основании геофизического (сейсмического) зондирования представляется возможным оконтурить отдельные локальные магматические очаги, определить их глубину, их залегание. По отношению к твердым силикатным горным породам их доля очень невелика. Крайние сторонники метаморфических процессов выражали даже сомнения, существуют ли вообще магматические расплавы, но наблюдаемые вулканические извержения с излияниями огненно-жидкой лавы служат лучшим доказательством существования в природе реальных силикатных

расплавов. Застывшая в виде стекла лава связана постепенными непрерывными переходами с эффузивными горными породами, которые также связаны переходами с гипабиссальными породами, а те в свою очередь образуют постепенные переходы к породам глубинным. Это однако отнюдь не означает, что все многообразие кристаллических горных пород следует объяснить только кристаллизацией из расплава, потому что процессы метасоматоза и метаморфизма в природе чрезвычайно распространены, а отличить магматическую породу от метаморфической часто бывает очень трудно (рис. 28).

Скандинавские геологи прослеживали непрерывные переходы глины в глинистые сланцы, далее в слюдяные сланцы, в гнейсы, в гранито-гнейсы и граниты, почти не отличимые от тех, которые образуют с осадочными породами магматические контакты и обладают многими признаками магматических пород, и поэтому их логически считают происшедшими из силикатных расплавов. Другими аргументами их магматического происхождения служат последователь-





ность к исходным геологическим условиям.

Породы	Геологическое положение
Андезит-базальтовый лавовый комплекс	Островные дуги
Оливин-базальтовая ассоциация	Океанические острова
Толентовые базальты	Плато-базальты
Габбро-плаггиогранитный, перидотитовый и др. комплексы	Складчатые области

Если не говорить о взглядах (ныне оставленных) на изначальное существование расплавленной Земли с сохранившимися до наших дней разрозненными магматическими очагами, то могут быть названы следующие концепции.

1. Расплавление под влиянием радиогенного тепла, особенно когда в более далекие геологические эпохи содержание  $K^{40}$ ,  $U^{235}$  и др. было значительно выше, чем в настоящее время. Можно было бы привести математические расчеты, доказывающие возможность расплавления горных пород под влиянием радиогенного тепла, но эти расчеты встречаются непреодолимое препятствие в виде таких примеров, как существование больших масс ураноносных конгломератов, достаточно древних для того, чтобы за этот срок перейти в состояние расплава и, наоборот, отмечается пониженная радиоактивность у подавляющей массы излившихся горных пород, хотя, согласно этой гипотезе, должно было быть наоборот. Что же касается  $K^{40}$ , то его содержания в месторождениях калийных солей много выше, чем в любом калиевом граните и тем не менее под влиянием радиоактивного тепла  $K^{40}$  еще не было случая, чтобы легкоплавкий силъвин ( $KCl$

плавится при  $770^{\circ}C$ ) проходил стадию расплава.

2. Теорию расплавления под влиянием тепла, выделяющегося при горообразовании, предложил французский геолог М. Люжон (1930). Однако тепло, выделяемое при деформации земной коры, по Д. И. Мусатову (1964) и Ж. Гогелю (1948), составляет только  $2,6 \text{ кал/г}$  (по Берчу, 1957,  $10 \text{ кал/г}$ ), что явно недостаточно для расплавления горных пород. Для этого требуется минимум  $200 \text{ кал/г}$  на глубине в  $20-40 \text{ км}$  — возможной верхней границе образования магматических расплавов. И хотя эта идея очень заманчива, расчетные данные показывают, что добиться расплавления таким путем нельзя.

3. Расплавление под влиянием резкого понижения давления на глубине сильно разогретых горных пород.

Величина геотермического градиента, в среднем равная  $33 \text{ м/град}$ , или около  $3^{\circ}$  на каждые  $100 \text{ м}$  сильно колеблется — от  $18$  до  $110 \text{ м}$  на  $1^{\circ}$ . Е. А. Любимова (1960) максимальное возрастание температуры в пределах континентов (от  $60$  до  $100 \text{ км}$ ) допускает в  $18,5^{\circ}$  на  $1 \text{ км}$ .

Экстраполируя, можно получить уже на умеренно больших глубинах нереально высокие значения температуры, превосходящие  $2000-4000^{\circ}$ , которые разными учеными принимаются для земных недр.

Для объяснения этого несоответствия было принято, что величина геотермического градиента обусловлена главным образом радиогенным теплом, выделяемым горными породами, а содержание радиоактивных элементов с глубиной резко убывает. Количество тепла, выделяемого в настоящее время присутствующими в соответствующих количествах в земной коре радиоактивными элементами, по В. И. Баранову (1947 г.),

выражается такими количествами в  $10^{16}$  кал/ч:  $U^{238}$  21,26;  $U^{235}$  0,89; Th 20,27; K 4,70;  $\Sigma$  47,12. Необходимость принять уменьшение содержания радиоактивных элементов с глубиной диктуется и сравнительно небольшой величиной теплового потока, излучаемого Землей в пространство, который выражается величиной,  $1,2 \cdot 10^{-6}$  кал/см<sup>2</sup>·сек или  $2,2 \cdot 10^{16}$  кал/ч со всей поверхности планеты.

Е. А. Любимова (1960) приводит следующие реально возрастающие температуры с глубиной в пределах континентов:

Глубина, км . . . . .	40	60	80	100	120
Температура, °С	380	660	970	1280	1550

Глубина, км . . . . .	140	160	180	200
Температура, °С	1710	1790	1840	1870

Из этих цифр следует, что уже на глубинах 90—110 км температуры достаточны для расплавления большинства из известных нам силикатных горных пород. И этого не происходит только потому, что на этих глубинах вышележащими горными породами создается давление в 30—35 тыс. атм.

Д. И. Мусатов (1964) приводит некоторые глубины возникновения локальных магматических очагов. Глубина Ключевского вулкана по отражению поперечных волн Г. С. Горшковым (1956) определена в 60 км. Глубина очага вулканов Мауна-Лоа (Гавайские острова) определена Ю. М. Шейнманном (1961) в 42—47 км, а Килауэа и Этны — в 70 км. Ю. М. Шейнманн оценивает оптимальную глубину магмообразования в 100—150 км. Эти же цифры приводит А. Н. Заварицкий на основе отношения расположения вулканов Тихоокеанского пояса к поверхности очагов глубокофокусных землетрясений. По Юри, оптимальные условия

магмообразования 40—375 км, по Е. А. Любимовой, 50—500 км.

На основании этих данных Д. И. Мусатов делает вывод, что оптимальными глубинами магмообразования следует считать 70—200 км.

Деформации земной коры, связанные с явлениями планетарного масштаба, служат причиной тектонических процессов. В зависимости от природы тектонических процессов может принципиально изменяться характер магматической деятельности. Так, с глубинными разломами, предшествующими складкообразованию, или после его завершения, связаны интрузии гипербазитов; с главной фазой складчатости связано образование гранитных интрузий (гранитных батолитов) и при пониженных давлениях, в конце магматического цикла (часто в окраинных зонах) происходит образование щелочных магм.

## 2. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРОИСХОЖДЕНИИ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД

Трудно сказать, существует ли где-нибудь столько противоречий, как в представлениях о происхождении интрузивных пород, причем хотя каждая концепция обосновывается фактическим материалом, все же возникает целый ряд трудноразрешимых вопросов.

В представлениях о происхождении основной магмы существуют две точки зрения:

1) основная магма происходит из базальтового слоя и все многообразие основных пород связано с ее дифференциацией;

2) основная магма связана с глубинными разломами, к которым приурочены интрузии основных пород, и ее источником служит верхняя мантия. Всеми признаваемая неодно-

родность верхней мантии объясняет различия в составе основных магм, а вышеприведенные цифры в 70—200 км (оптимальные для образования магмы) соответствуют глубинам верхней мантии.

Среди базальтовых магм Дж. Э. Ричи, Г. Г. Томас (1930 г.), Дж. К. Кеннеди (1933 г.), а позже Ч. Э. Тилли (1950 г.) и Г. Куно (1957 г.) установили два различных типа магм: 1) щелочно-базальтовый, 2) толеитовый.

Еще сложнее вопрос о происхождении гранитов. Б. М. Кузнецкий (1942) рассмотрел существовавшие концепции о происхождении гранитов и пришел к выводу, что наряду с типично-магматическими существуют граниты и метасоматические, возникшие в результате процессов гранитизации.

Существуют следующие концепции об ортомагматическом происхождении гранита.

1. О существовании ювенильной кислой магмы (Холмс, Левинсон-Лессинг, Де Лури).

2. Об образовании гранитной магмы в процессе кристаллизационной дифференциации базальтовой магмы, или путем ассимиляции ею алюмосиликатных пород (Боуэн, Нитгли, Тиррель, Заварицкий).

3. Эсколя, Вегман, Баклунд, Рятман, Р. Перрен и М. Рубо образование гранитов связывали с процессами метасоматоза, мигматизации и переплавления осадочных пород на месте.

К. Р. Менерт (1963), на основании большого количества публикаций по этому вопросу, появившихся в течение 1940—1950 гг., приводит различные пути образования гранитов:

1) магматический;

2) гранитизация в результате повышения температуры и давления и без привноса вещества;

3) смещение и (или) инфильтрация магматических эманаций с породами самого различного состава;

4) взаимное влияние магм различного состава или взаимное влияние смеси магмы и вмещающих пород.

Ю. А. Кузнецов связывает образование гранитов со складчатыми структурами, метаморфизмом, появлением геозотерм в области развития магматического очага и влиянием поступивших из глубины разломов эманаций, вызывающих вначале мигматизацию (частичное плавление) более легкоплавких составляющих и дальнейшее расплавление — образование гранитного расплава. Примерно такова точка зрения и Ф. Н. Шахова, изучавшего образование гранитной магмы и связанного с нею рудообразования.

Уральские геологи И. Д. Соболев и Г. Б. Ферштатер на II Уральском петрографическом совещании изложили свою точку зрения на происхождение уральских гранитов. Интрузивный гранитный магматизм они делят на два типа.

1. Плагιοгранитовый и граносиенитовый — связанные с базальтоидным магматизмом.

2. Сиалический — гранитоидный и собственно гранитный.

Плагιοгранитный и граносиенитовый магматизм включает: а) натровые плагιοграниты до кварцевых диоритов; б) кали-натровые породы: граниты, гранодиориты, граносиениты, сиениты, сиенито-диориты. Через диориты они связаны с габбро. Эти породы образовались в гипабиссальных условиях в стадии собственно геосинклинального развития региона; источником магмы был базальтовый слой земной коры.

Сиалический гранитный магматизм охватывает породы от кварцевых диоритов и гранодиоритов до

алескитов и пегматитов. По И. Д. Со-  
болеву (1966), «этот основной тип  
гранитного магматизма на Урале свя-  
зан с активными частями спаличе-  
ского слоя земной коры, отвечающи-  
ми зонам общих инверсий, проис-  
ходивших внутри эвгеосинклиналей  
разных циклов в последние этапы их  
развития».

Несмотря на кажущееся сходство,  
эти граниты имеют существенное раз-  
личие. Так, по Г. Б. Ферштатеру,  
щелочной полевопшпат «базальто-  
идных» гранитов, не подвергшийся  
изменениям, имеет состав  $Or_{50-70} -$   
 $(Ab + An)_{50-30}$ . Характерно зо-  
нальное строение плагиоклазов  
(№ 16—40) «сиалических» гра-  
нитов  $Or_{80-95} - (Ab + An)_{20-5}$ , что  
по Татлу и Боуэну отвечает образо-  
ванию при относительно низкой тем-  
пературе. По Г. Б. Ферштатеру (1966),  
«интенсивная пневматолитовая дея-  
тельность, связанная с массивами  
сиалических гранитоидов, и нали-  
чие пегматитов подтверждает это  
предположение».

Железистость  
 $\left(\frac{FeO}{MgO + FeO}\right)$  биотитов базальтоидных  
гранитов 34—45, а сиалических 45—  
60 (в среднем 50—55). Сиалические  
граниты в отличие от базальтоидных,  
содержащих 1—2% титаномагнетита,  
содержат значительно меньше  $TiO_2$   
и почти не содержат магнетита.  
Сфен-магнетитовый парагенезис ха-  
рактерен для базальтоидных грани-  
тов, так же как и роговообманковые  
фации. Массивы сиалических грани-  
тов формировались в более глубин-  
ных условиях, чем базальтоид-  
ных.

Образование сиалических грани-  
тов и, в частности, палингенных гра-  
нитов связано с сиалической частью  
земной коры, т. е. с глубинами, зна-  
чительно меньшими вышеприведен-  
ных минимальных глубин (40—50 км),

на которых происходит процесс маг-  
мообразования.

В представлениях об образовании  
гранитов мы встречаемся с некото-  
рыми непреодолимыми трудностями.  
Так, если предполагать, что граниты  
произошли из осадочного песчано-  
глинистого материала, то такой мате-  
риал обычно образуется при вывет-  
ривании гранитов же, а не базальти-  
ческих пород, которые дают очень  
мало глинистых продуктов, тем более  
не загрязненных преобладающими  
массами продуктов выветривания фе-  
мических минералов. В ранние ста-  
дии существования нашей планеты,  
до появления растительности, отсут-  
ствовал такой важный фактор кислот-  
ного каолинового выветривания, как  
органические почвенные кислоты (гу-  
миновые и т. д.): процессы выветри-  
вания и разложения пород были  
замедленными и сводились к гидро-  
лизу и карбонатизации, и только  
локально около действующих вул-  
канов могло иметь место разложе-  
ние пород парами минеральных кис-  
лот (соляной, кремнефтористоводо-  
родной, борной и т. д.).

Подсчеты Дж. Грина и А. Польдер-  
ваарта (1958 г.) показали, что от-  
ношение патрия к калию в осадочных  
породах в среднем 0,54. Оно исполь-  
зуется Грином и Польдерваартом при  
расчете баланса этих элементов в гео-  
химическом цикле как «аргумент про-  
тив представления об образовании  
осадков преимущественно из мафи-  
ческих исходных пород». Следует  
вспомнить и о крупных батолитах  
гранитов архейского возраста, т. е.  
существовавших уже в то время,  
когда количества глинистого мате-  
риала, образовавшегося даже из ба-  
зальтоидных пород, были еще очень  
невелики.

Тем не менее, видимо, существуют  
и палингенные граниты, прошедшие

стадию расплавления исходного осадочного материала, и граниты, происшедшие в результате гранитизации. Так, скандинавские геологи прослеживали (без угловых несогласий) толщу слабо метаморфизованных глин, которые через глинистые сланцы, пятнистые сланцы и слюдяные сланцы переходили в парагнейсы и далее в гранитогнейсы.

В. Т. Хуан (1965) приводит следующие критерии гранитизации:

1) постепенный переход от плутонической породы к вмещающей (зона перехода — от метров до километров);

2) существование в плутонической породе тех же структурных особенностей, которые характерны и для вмещающих пород (сланцеватость и полосчатость в граните);

3) сегрегация минералов в виде параллельных слоев свидетельствует о наличии в первичной породе слоистости или стратификации;

4) присутствие более чем одной разновидности плагиоклаза в отдельных зернах;

5) присутствие таких минералов, как силлиманит, хлорит и других, обычных для метаморфических пород.

Критериями магматического происхождения гранитов, по Б. М. Куплетскому (1942), являются:

1) анхиэвтектические взаимоотношения, наблюдаемые в гранитах;

2) постоянство состава гранитов, которое невозможно получить ни в случае гранитизации растворами, ни при метасоматозе;

3) металлогенетическая связь Sn, W, Mo, Sb с гранитами; ее не было бы, если бы граниты произошли метасоматически, или в результате переплавления разнообразных осадочных пород.

О. Г. Эрдмансдорфер (1950) приводит примеры перехода гранита в квар-

цевые порфиры, которые могут произойти только магматическим путем, а К. Р. Менерт (1963) указывает на многочисленные жилы гранит-порфиров и кварцевых порфиров, которые пронизывают гранитные массивы самого различного возраста.

Наблюдаемые в гранитах зональные плагиоклазы могут образоваться только из расплава. Таких плагиоклазов нет в парагнейсах и в происшедших из них гранитах. Кроме того, многие исследователи отмечают, что в гранитах ~~метасоматического~~ происхождения при общей гнидиоморфнозернистой структуре породы наблюдается такая последовательность образования минералов, которая отвечает последовательности кристаллизации из расплавов и которой не наблюдается в гранитах, происшедших путем гранитизации.

Качественный «ассортимент» микропримесей и их количественные соотношения в гранитах магматического происхождения более постоянны, чем в гранитах, происшедших из осадочных пород, где некоторые химические элементы, накапливающиеся в результате осадочной дифференциации в осадочных породах, присутствуют в повышенных количествах и, наоборот, в резко пониженных количествах присутствуют «магматогенные» элементы. Изменяются количественные соотношения у геохимических близких элементов, например, таллий-рубидиевое отношение в гранитах магматического происхождения всегда выше, чем в гранитах, происшедших из осадочных пород, где таллий накапливается селективно в определенных осадочных породах, содержащих благоприятные для таллия сорбенты, в этих случаях образуются локально аномально-повышенные концентрации таллия. В равной степени это

относится и к количественному отношению первичных земель к иттриевым, которое в гранитах магматического происхождения колеблется меньше, чем в гранитах, происшедших другим путем.

### 3. КРИТЕРИИ МАГМАТИЧЕСКОГО И МЕТАСОМАТИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД

Многочисленные споры геологов заставляют искать объективные критерии, к которым относятся следующие.

**Форма геологических тел.** Трудно говорить о метасоматическом происхождении интрузий малых размеров, особенно даек, а также интрузивов с резкими контактами. Наоборот, трудно предполагать магматическое происхождение кристаллических пород, не несущих следов дифференциации, плировых или пегматоидных выделений и протягивающихся на огромные расстояния.

**Взаимоотношения с вмещающими породами.** Резкие магматические контакты с соответствующими пирометаморфическими изменениями в минеральном составе невозможны для метасоматических образований.

В тех случаях, когда наблюдается постепенный переход со сменой минеральных зон, которые своим составом характеризуют подвижность компонентов при метасоматозе, и область развития и распространения какого-либо минерала простирается из изучаемой породы во вмещающую; такие породы нельзя признать магматическими, несмотря на внешнее сходство с ними и кристалличность; это типичные метасоматические образования.

**Текстуры и структу-**

**ры.** Реликты слоистой структуры осадочных пород, носящие следы фациальной изменчивости, однозначно свидетельствуют о метасоматическом происхождении кристаллической породы. Прослой, сильно обогащенные каким-либо минералом (роговой обманкой, биотитом и т. д.), которые трудно объяснить процессом кристаллизации из расплава, но легко объяснить раскристаллизацией пропластка соответствующего состава, также доказывают метаморфическое преобразование первоначально осадочной породы.

Напротив, убедительными критериями магматического происхождения могут служить:

а) флюидальные текстуры;  
б) порфиroidные вкрапления;

в) последовательность выделения минералов, характерная для магматической кристаллизации и обусловленная растворимостью в расплаве;  
г) эвтектические структуры, которые не могут возникнуть метасоматическим путем;

д) «луавритовые» текстуры, возникающие при ритмической кристаллизации расплава. Они не могут возникнуть ни в результате метасоматических реакций, ни в результате метаморфического преобразования осадочных пород.

**Последовательность кристаллизации.** Для метасоматических пород она бывает выражена менее четко, чем для магматических. Последовательность метасоматического минералообразования обусловлена последовательностью метасоматических реакций, часто связанных с концентрацией привносимого компонента, а магматического — растворимостью в более или менее однородном силикатном расплаве.

Кристаллизационная способность — скорость роста кристаллов метасоматических образований, обусловленная температурой, давлением и составом минералообразующей среды, не соответствуют таковым магматического расплава.

В магматической последовательности кристаллизации довольно четко ограничиваются минералы более высокотемпературные от минералов менее высокотемпературных, чего часто не наблюдается в метасоматической или метаморфической последовательности кристаллизации.

Особенности минерального состава. Горные породы не всегда состоят из минералов, позволяющих однозначно относить их к тому или иному генезису. Но такие минералы, как грюссляр, везувит, ставролит, жадеит, парагонит, омфацит и ряд других, в изверженных породах не встречаются, и наоборот, санидин, базальтическая роговая обманка, лепидомелан, эвдиалит и др. не могут образоваться метасоматически.

Колебания количественного минерального состава и преобладание какого-либо одного минерала для метасоматических образований гораздо больше, чем для магматических.

Особенности химического состава. Состав метасоматических пород значительно разнообразнее состава магматических пород, который подчиняется законам эвтектической кристаллизации. Соотношения отдельных компонентов метасоматических пород выходят за пределы таковых, наблюдаемых в магматических породах.

Некоторые химические элементы, такие, как платиноиды, типичны только для магматических пород и вряд ли

способны переноситься метасоматически.

Наконец, способность к эпигенетическим изменениям у магматических пород бывает выражена более интенсивно, чем у метасоматических, уже испытавших на себе в значительной степени воздействия факторов эпигенетических изменений.

Особо оговорим случаи аутометасоматических изменений, протекающие в типично магматических горных породах в последние стадии их остывания (после завершения их магматической кристаллизации) в результате взаимодействия с летучими компонентами магматического остатка. Это аутометасоматические двуслюдяные (часто турмалиновые) граниты, амфиболитизированные пироксениты и по-видимому, содалитизированные нефелиновые сиениты и т. д.

#### 4. ПРИРОДА СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Для правильного суждения о состоянии вещества в силикатных расплавах, о протекающих в них химических реакциях, о миграции и накоплении химических элементов надо иметь возможно более точное представление о самой природе силикатных расплавов.

Это представление основывается:

1) на изучении химических составов горных пород, пределов колебаний отдельных компонентов и их количественных молекулярных отношений;

2) на изучении количественного минерального состава, который указывает, как распределяются и сочетаются между собой отдельные компоненты, исключая тем самым другие возможные комбинации компонентов. Минеральный состав горной породы



в большинстве случаев представляет собой устойчивую парагенетическую ассоциацию минералов для тех условий, в которых она сформировалась, т. е. указывает на сосуществующие природные химические соединения — минералы;

3) на изучении структурных (возрастных) отношений минералов, степени их идиоморфизма, последовательности выделения, типов минеральных сростаний, разъединений и замещения одного минерала другим вплоть до образования псевдоморфоз. Это позволяет судить о химической эволюции силикатного расплава и о тех химических реакциях, которые в нем протекали;

4) на экспериментальных исследованиях силикатных расплавов, температур их кристаллизации в зависимости от состава, давления, присутствия летучих компонентов, их электропроводности, вязкости, поверхностного натяжения и т. д. и условий образования минералов в зависимости от состава среды, температуры и давления.

Магмы — это прежде всего силикатные расплавы, содержащие то или иное количество летучих компонентов. Несиликатные магмы очень редки (если вообще таковые существуют).

Способность кремнекислоты к полимеризации — одна из причин значительной вязкости силикатных расплавов. Эта вязкость увеличивается в богатых и понижается в бедных кремнекислотой расплавах, так как основания способствуют деполимеризации. Вязкость повышается в расплавах, обогащенных  $Al_2O_3$ , отчасти  $Na_2O$  и понижается с увеличением содержания в расплаве  $FeO$ ,  $MnO$ ,  $MgO$  и особенно летучих:  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $HF$ ,  $HCl$ ,  $H_2S$ , а также  $B_2O_3$  и  $WO_3$ . Как показали эксперименталь-

ные исследования, содержание воды в силикатных расплавах обычно около 5%, тогда как в неизмененных магматических горных породах оно редко превышает 1%.

Высокие давления, при которых магма находится на глубине, способствуют пребыванию летучих в растворенном состоянии. Магма, излияющаяся на поверхность в виде лавы, теряет эти летучие, образуя при остывании пузыристые эффузивные породы, среди которых особенно типична пемза.

Магма — это многокомпонентная силикатная система, в отношении окислов обладающая очень высокой растворяющей способностью. Помимо «породообразующих» компонентов ( $MgO$ ,  $FeO$ ,  $CaO$ ,  $TiO_2$  и т. д.) она содержит большое число редких элементов — «микрокомпоненты», как  $Li_2O$ ,  $Rb_2O$ ,  $BeO$ ,  $ZrO_2$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $ThO_2$  и др. Многокомпонентность магмы обуславливает возможность кристаллизации из нее, как из сложного раствора, многих минералов, причем кристаллизация каждого из них, происходящая в определенной последовательности, имеет начальную и конечную температуру своего выделения (естественно, ниже температуры плавления минерала), а следовательно, кристаллизация магматической горной породы будет измеряться иногда значительным интервалом температуры, от начала выделения самого раннего до конца выделения самого позднего минерала. Этим магматическая порода, как правильно отмечает Б. Мейсон (1966), отличается от многих твердых тел, обладающих строго определенной температурой плавления — кристаллизации.

Приведем температуры плавления (в °С при 1 атм) главнейших породообразующих и некоторых других

минералов (по данным Ин-та Карнеги):

Кварц	SiO <sub>2</sub>	1713 ± 5
Анортит	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1553
Альбит	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1118 ± 3
Пефедин	NaAlSiO <sub>4</sub>	1526 ± 2
Кальсилит	KAlSiO <sub>4</sub>	1750
Лейцит	KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1686 ± 5
Эгирин	NaFe <sup>3+</sup> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	988 ± 5
Волластонит	CaSiO <sub>3</sub>	1544 ± 2
Геденбергит	CaFeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1208
Диопсид	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1391,5
Экстатит	MgSiO <sub>3</sub>	1557
Форстерит	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	1890
Фаялит	Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	1205
Геленит	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>	1590 ± 5
Акерманит	Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1454 ± 2
Вюстит	FeO	1370

Температуры плавления окисных минералов (в °C) по другим авторам следующие: ильменит 1400; рутил 1830; шпинель 1360, корунд 2050; гематит 1565; магнетит 1591. Чем больше компонентов содержит силикатный расплав, тем ниже температура его застывания, тем меньше его вязкость.

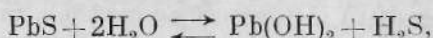
Уменьшение вязкости связано со степенью перегрева расплава, зависит от его состава; вязкость тем ниже, чем выше содержание в расплаве летучих компонентов. Уменьшение вязкости повышает реакционную способность силикатного расплава и скорость диффузии компонентов, участвующих в химической реакции.

Химическим реакциям в магме способствует степень ее перегрева по отношению к температуре ее застывания, которая в свою очередь очень сильно зависит от присутствия летучих компонентов, а их содержание тем больше, чем выше внешнее давление, чем больше слой вышележащих горных пород.

Достаточно сказать, что гранитный расплав, застывающий при 1100—900°, при высоком давлении паров

воды может находиться в жидком состоянии еще при 700°.

Однако надо помнить, что повышение температуры в ряде случаев вызывает обратное течение реакций вследствие смещения термодинамических равновесий с изменением температуры. Например реакции типа:



или многие химические реакции, происходящие в пегматитовом расплаве, но отсутствующие в магматических расплавах. Чем больше различие в химическом составе магмы и вмещающих пород, тем интенсивнее между ними протекают химические реакции.

Из чего же строятся силикатные расплавы? Что это: отдельные молекулы, отвечающие составу будущих минералов, или самостоятельные окислы — компоненты многокомпонентных систем, либо ионы?

Ответом служат исследования электропроводности силикатных расплавов. М. Фарадей впервые в 1834 г. обнаружил электропроводность у расплавленных силикатов.

О. А. Есин изучал электролитическую природу силикатных расплавов. В 1946 г. он опубликовал книгу «Электролитическая природа жидких шлаков», в 1947 г. исследовал механизм переноса ионов кислорода в расплавленных силикатах и в 1957 г. опубликовал статью «О строении расплавленных силикатов».

М. Темкин (1946 г.) разработал теорию полной ионной диссоциации расплавленных солей.

К представлению об ионной природе расплавленных силикатных шлаков пришел А. М. Самарин (с сотрудниками) при исследованиях распределения серы между металлом

и плаком. Усилению электролитической диссоциации силикатов способствует высокая диэлектрическая постоянная расплавленной кремнекислоты, а чем выше диэлектрическая постоянная растворителя, тем полнее электролитическая диссоциация растворенного в нем солеобразного соединения. В силикатных расплавах, так же как и в кристаллических структурах, наблюдается неполнота ионных связей, наряду с которыми присутствуют и ковалентные связи.

Чем больше размер иона и чем меньше его заряд, тем охотнее он обособляется в качестве самостоятельного иона, особенно если он обладает восьмизлектронной оболочкой. В противоположность этому высокозарядные катионы, имеющие обычно небольшие размеры, с анионами кислорода образуют анионы типа  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SiO_4^{4-}$ ,  $BO_3^{3-}$ , или вместе с алюминием или другим амфотерным анионом образуют комплексные анионы типа  $AlSiO_4^{-}$ ,  $AlSi_2O_8^{-}$ .

Ф. Ю. Левинсон-Лессинг (1925), рассматривая вопрос о строении магматических расплавов, писал, что минералы в магматическом расплаве диссоциированы, и в процессах магматической дифференциации перемещаются не отдельные окислы, а комплексы, или комплексные ионы. Именно этим обусловлена относительная простота минерального состава изверженных горных пород.

Если в водных растворах присутствуют  $H^+$ - и  $OH^-$ -ионы и не может существовать  $O^{2-}$ -анион, то в силикатных расплавах  $O^{2-}$ -анионы не только экспериментально доказаны, но их концентрацией пользуются как индикатором щелочности расплава.

Однако для правильного представления о щелочности или кислотности

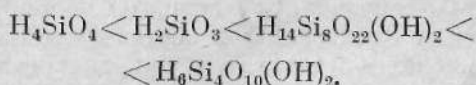
силикатных расплавов полезно применить теорию безводородных или апротонных кислот Бренстедта — Усаповича. Согласно этой теории, сила оснований и безводородных кислот определяется направлением и интенсивностью протекающих химических реакций.

Из химии известно, что более сильные основания сочетаются с более сильными кислотами, а более слабые — с более слабыми кислотами. О силе кремневых кислот (изополи- или гетерополикислот) судить сложнее, чем о силе катионов, потому что последние представлены элементарными ионами.

Основность (щелочность) катиона может быть охарактеризована таким независимым свойством элемента, как ионный потенциал. Это — величина, пропорциональная отношению валентности катиона к его ионному радиусу. Чем ниже валентность и чем больше размер иона, тем слабее электрвалентные усилия, связывающие катион с анионом, тем легче происходит отрыв катиона от аниона, т. е. полнее электролитическая диссоциация. Иначе говоря, чем меньше величина ионного потенциала, тем щелочнее свойства катиона. В порядке убывания основности (щелочности), катионы располагаются в такой ряд:  $Cs > Rb > K > Na > Li > Ba > Sr > Ca > Mg > Fe^{2+}$ .

Исходя из парагенезиса форстерит  $Mg_2SiO_4$  + диопсид  $CaMgSi_2O_6$ , а не ларнит  $Ca_2SiO_4$  + энстатит  $Mg_2Si_2O_6$ , можно говорить о большей силе кислоты  $H_4Si_2O_6$ , чем  $H_4SiO_4$ . Это же подтверждает соотношение более сильного основания Mg и более слабого  $Fe^{2+}$  в минералах, образованных этими кремневыми кислотами, как это показал Г. Рамберг в 1952 г.

Согласно Г. Рамбергу, сила кремневых кислот возрастает в ряду



Предложенный В. В. Щербиной (1964) ряд анионов изополикремневых кислот с увеличивающейся кислотностью выражается так:



(все анионы приравниваются к четырехосновной кислоте; каждый из них содержит на один  $\text{SiO}_2$  больше, чем предыдущий).

Чем крупнее анион (при одном и том же заряде), тем легче его отрыв от катиона, тем сильнее он проявляет свои кислотные свойства. Чем полимеризованнее анион, тем сильнее внутри него проявляется ковалентные связи, увеличивается поляризация аниона кислорода кремнием, что обуславливает повышение кислотности аниона.

Г. Рамбергом (1952) установлена зависимость между величиной ионного потенциала катиона и типами силикатных анионов, с которыми он может образовать силикаты (см. стр. 91).

Дальнейшее возрастание кислотных свойств происходит с переходом от силикатов к алюмосиликатам, т. е. к соединениям, образованным такими анионами, как  $\text{AlSiO}_4^{1-}$ ,  $\text{AlSi}_2\text{O}_6^{2-}$  и  $\text{AlSi}_3\text{O}_8^{3-}$ . Учитывая, что калий представляет собой более сильное основание, чем натрий, и исходя из парагенезиса нефелин  $\text{NaAlSiO}_4 +$  микроклин  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (по не кальсит + альбит), можно говорить, что  $\text{AlSi}_3\text{O}_8^{3-}$  кислотнее, чем  $\text{AlSiO}_4^{1-}$ . Соответственно,  $\text{AlSi}_2\text{O}_6^{2-}$  (парагенезис сподумен  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6 +$  альбит  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) занимает по своей кислот-

ности промежуточное положение между  $\text{AlSiO}_4^{1-}$  и  $\text{AlSi}_3\text{O}_8^{3-}$ . Литий — более слабое основание, чем натрий и особенно калий и поэтому, образуя алюмосиликаты, эйкриптит  $\text{LiAlSiO}_4$  и сподумен  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ , он уже не способен образовать литиевый полевой шпат типа альбита или ортоклаза.

Фосфатный анион по своей кислотности занимает промежуточное положение между силикатами и алюмосиликатами, что доказывается парагенезисами апатита с метасиликатами магнезия и железа (т. е. более слабыми основаниями, чем кальций) и парагенезисом апатита с алюмосиликатами щелочей — полевыми шпатами и нефелином. Бораты в силикатных расплавах, согласно О. А. Есину и П. В. Гельду (1966), по своей кислотности располагаются между силикатами и фосфатами.

Что же касается титанатов, то, по данным этих же авторов, в силикатных расплавах они обладают еще менее кислотными свойствами, чем даже силикаты, что дает основание рассматривать титанаты как соединения окислов  $\text{M}^*\text{O}$  и  $\text{TiO}_2$ . Тем не менее в этих соединениях ионный потенциал титана выше, чем сочетающихся с ним катионов, и хотя в кристаллической решетке ильменита (типа корунда) железо и титан занимают одинаковое положение, в силу усилий валентных связей кислород титану принадлежит больше, чем железу. Это проявляется и в том, что при электролизе титанатных расплавов титан уходит к аноду, проявляя тем самым свойства аниона. О меньшей кислотности титанатов, чем силикатов, можно судить по парагенезису ильменита  $\text{FeTiO}_3$  с оливином  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ .

\* М — какой-либо металл.

Титаносиликаты обладают большей кислотностью, чем титанаты. Так, если Mg, Fe, Mn образуют только титанаты типа ильменита, то более сильное основание — кальций уже способен образовать сфен  $\text{CaTiSiO}_5$ , а еще более сильное основание — барий уже образует бенитоит  $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ .

Кремнекислота в виде адденда способна входить только в такие гетерополикислоты (Щербина, 1964), центральный атом которых, по данным Д. Грасселли (1960), обладает меньшей электростатической энергией тетраэдрического оксианиона. Эта величина составляет у  $\text{Al}^{3+}$  в  $\text{AlO}_4^{5-}$  4,93, у  $\text{Si}^{4+}$  в  $\text{SiO}_4^{4-}$  9,65 ккал; у галлия она равна 4,68, у циркония 8,07, у олова 8,34 и у титана 8,47 ккал, т. е. титан еще может образовывать титаносиликаты. Что же касается  $\text{V}^{5+}$  (12,96),  $\text{P}^{5+}$  (14,61),  $\text{Mo}^{6+}$  (16,80), то они уже будут образовывать кремневанадаты, силикофосфаты, кремнемолибдаты.

По мере уменьшения основности катиона силиката увеличивается его молекулярная рефракция (Есин, Гельд, 1966), т. е. электронные связи кислорода с окружающими ионами становятся менее жесткими. Видимо этим следует объяснить тот факт, что с убыванием основности окислов возрастает способность силикатного расплава к расслоению, к расщеплению на две несмешивающиеся жидкости. Если эта тенденция почти не проявляется в силикатах бария, очень слабо проявляется в расплаве волластонита ( $\text{CaSiO}_3$ ), то уже совершенно отчетливо проявляется при расплавлении энстатита ( $\text{MgSiO}_3$ ), а в случае ферросилита ( $\text{FeSiO}_3$ ) наблюдается значительная диссоциация  $2\text{FeSiO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2$ . Известно, что фаялит может быть в парагенезисе

с кварцем, а форстерит ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) ассоциации с кварцем не образует. Тем не менее явление расщепления силикатного расплава на более основную кристаллический продукт и более кислый расплав в процессах петрогенезиса имеет очень большое значение. Очень существенная для геохимии силикатных расплавов роль летучих компонентов, которая может быть рассмотрена как в аспекте увеличения жидкости и подвижности расплава, так и в отношении химических свойств силикатного расплава.

Летучие компоненты, как правило, повышают кислотность расплава. Так, И. Д. Рябчиков и Л. Н. Когарко (1963), используя большой накопленный фактический материал по изучению силикатных многокомпонентных систем и химических реакций с участием газообразных составляющих, которые протекают в силикатных расплавах, показали, что увеличение кислотности силикатных расплавов возрастает под влиянием следующих анионов:  $\text{O}^{2-} < \text{OH}^{-} < \text{CO}_3^{2-} < \text{F}^{-} < \text{Cl}^{-}$ .

Частичная замена кислорода на  $(\text{OH}^-)$ -ионы и особенно на F-ионы способствует повышению кислотности, что подтверждается и увеличением размеров анионов при переходе от кислородных к фтористым соединениям: радиусы анионов  $(\text{SiO}_3)^{2-} < 2,4 \text{ \AA}$  и  $\text{VO}_2^{-} < 1,9 \text{ \AA}$ , а  $\text{SiF}_6^{2-} = 2,45 \text{ \AA}$  и  $\text{VF}_4 = 2,28 \text{ \AA}$ .

## 5. КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ

Процесс дифференциации расплавов может осуществляться двумя путями.

1. Расщеплением расплава на две самостоятельные жидкие фазы, каждая из которых обладает своим поверхностным натяжением — явление

ликвации, выведенное из наблюдений обособления сульфидного расплава от силикатного или для низкотемпературных образований — нефть и вода. Многими учеными явление ликвации для силикатных расплавов оспаривается (Д. С. Белянкин, 1949).

2. Кристаллизационной дифференциацией, реальность существования которой очевидна хотя бы из того, что состав выкристаллизовавшегося минерала отличен от состава расплава. Следовательно, расплав обедняется теми компонентами, которые входят в состав выделившегося минерала, и соответственно обогащается другими составными частями, и в частности теми, которые еще не участвовали в кристаллизации — легкоплавкими и летучими компонентами. По мере насыщения расплава летучими компонентами может происходить их отщепление и газовый перенос тех веществ, которые растворимы в газовой фазе. В основной газовой фазе состоит из  $H_2O$ ,  $CO_2$ , в том или ином количестве из  $H_2S$  и окислов ( $GeO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $H_2BO_3$  и т. д.) или галогенидов и оксигалогенидов, которые могут переноситься в газовой фазе. При кристаллизации имеют значение удельные веса минералов (у магнетита 5,20; у ильменита 4,72; у хромита 5,09; у оливина 3,3—4,1; у андрадита 3,7—3,8; у гиперстена 3,4—3,5, тогда как у полевых шпатов 2,56—2,76, у кварца 2,65, у нефелина 2,60), причем тяжелые минералы выделяются ранее полевых шпатов и кварца, что приводит к представлению о гравитационной дифференциации.

Выделившиеся тяжелые минералы опускаются на дно магматической камеры, в то время как некристаллизовавшийся еще полевошпато-кварцевый (гранитоидный или сиенито-

вый) расплав располагается в верхних частях.

Хотя в ряде случаев гравитационная дифференциация имеет место, не следует забывать, что такие минералы, как магнетит, апатит, циркон, гранат и т. д. (с удельными весами заметно выше 2,6), постоянно содержатся в гранитоидах (а титаномagnetит — в заметных количествах в габброидных породах), распределены в них более или менее равномерно и не выражают собой тенденции к гравитационной дифференциации.

В процессах дифференциации гораздо большее значение имеет отжим жидкой фазы от частично закристаллизовавшейся породы, вошедший в нашу литературу под удачным английским термином «фильтр-прессинг». В свое время А. В. Пэк достаточно убедительно объяснил образование некоторых титаномagnetитовых залежей «отжатием» остаточного рудного расплава из почти уже закристаллизовавшейся габброидной магмы.

В связи с этим вопрос последовательности кристаллизации приобретает особенно большое значение. Если во времена Розенбуша основным критерием последовательности кристаллизации была степень идиоморфизма кристалла, то за последние десятилетия от этого критерия в значительной степени пришлось отказаться, так как разные минералы обладают весьма различной кристаллизационной способностью и скоростью роста кристаллов, и тщательное изучение парагенетических отношений показывает, что многие из аксессуарных минералов, образующих хорошо ограненные кристаллы (циркон, апатит, иногда магнетит, часто гранат), выделялись вовсе не первыми. Наложение метасоматических процессов, часто приводящих к обра-

зованию отчетливо огранных кристаллов, также не дает возможности считать идиоморфность (или ксеноморфность) безусловным критерием.

Температуры плавления минералов используются для определения максимальной температуры процесса минералообразования (например, по температуре плавления рамзайта  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ , равной  $580^\circ\text{C}$ , можно судить о верхнем пределе температуры, при которой он выделился в содержащих его нефелиновых пегматитах).

Соотношение температур плавления минералов не дает возможности судить о последовательности кристаллизации, потому что растворимость их в минералообразующей среде очень различна. Достаточно сказать, что плавящийся при  $1713^\circ$  кварц может выкристаллизовываться из низкотемпературных растворов позже ряда минералов, обладающих более низкими температурами плавления.

Б. Мейсон (1958 г.) описал интересную зависимость между объемом элементарной ячейки минерала в ( $\text{Å}^3$ ) и последовательностью их выделения: форстерит 294; диопсид 434; роговая обманка 925; биотит 979.

Почти во все учебники вошла схема последовательности кристаллизации Н. Л. Боуэна, хорошо известная под названием «реакционного принципа», где каждый последующий минерал способен взаимодействовать с ранее выделившимися. Например, обогащенный  $\text{SiO}_2$  остаточный расплав способен реагировать с оливином, вызывая его пироксенизацию  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 \rightarrow 2(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ .

Реакционная схема Н. Боуэна

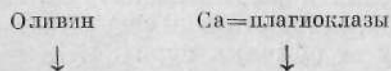


Схема построена на очень большом фактическом материале. Она отражает общие химические и кристалло-химически-энергетические тенденции главных компонентов силикатных расплавов.

Химически она показывает, что в процессе кристаллизации происходит следующее.

1. Увеличивается количество  $\text{SiO}_2$  (как в ряду оливин — пироксена, так и в ряду плагноклазов — в щелочном полевоы шпате больше  $\text{SiO}_2$ , чем в известковом). Ряд оканчивается кварцем.

2. Уменьшается количество оснований (особенно  $\text{MgO}$ , затем  $\text{CaO}$ );  $\text{MgO}$  убывает от оливина  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  к энстатиту  $\text{MgSiO}_3$  и к диопсиду  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ . Для оснований наблюдается такая эволюционная последовательность:  $\text{MgO} \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{MnO} \rightarrow \text{CaO}$ . Каждый из этих компонентов изоморфен с своим соседом, но у Mg и Ca в большинстве случаев изоморфизм отсутствует.

3. В известково-щелочном ряду полевоы шпатов последовательность такая:  $\text{Ca} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$ , а соответ-

ственно  $Al^{3+}$  сменяется  $Si^{4+}$ , в то же время в фемическом ряду от амфиболов к биотиту и к мусковиту количество  $Al_2O_3$  возрастает. В частности, в ряду пироксенов это иллюстрируется переходом от диопсида к авгиту.

4. Увеличивается количество летучих и в первую очередь — воды, что выражается на схеме Боуэна образованием амфиболов, далее биотита и мусковита. Наконец, образование кварцевых жил происходит из флюидно-гидротермальных систем. Вместе с содержанием воды увеличивается количество  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $H_3BO_3$  и галогидных соединений.

5. На схеме не показаны микрокомпоненты  $Rb^{+}$  и  $Tl^{+}$ , замещающие в небольших количествах  $K^{+}$  в полевом шпате и в слюдах; не отмечена роль лития, проявляющаяся в некоторых пегматитах сменной мусковита лепидолитом. В вышестоящих минералах  $Li^{+}$  в небольших количествах изоморфно замещает  $Mg^{2+}$  в биотитах и в заметно меньших количествах — в амфиболах. Наряду с этими элементами происходит накопление бериллия, ниобия, тантала и ряда других редких элементов.

Реакционный принцип Боуэна лег в основу представлений о происхождении всех изверженных пород из единой базальтовой магмы с такой последовательностью образования: дуниты — перидотиты — пироксениты — горнблендиты — габбро — диориты — граниты — пегматиты — кварцевые жилы. Полностью такая последовательность нигде не наблюдается, а известны только отдельные ее звенья, сочетаая которые можно воспроизвести ряд Боуэна.

Г. Г. Леммлейном (1936) было замечено, что в Боуэновской последовательности кристаллизации происходит закономерное уменьшение энер-

гии кристаллической решетки, отнесенной к единице скелета силикатов, и только у кварца — снова немного возрастает: форстерит 4200; энстатит 4100; амфибол 3800; слюды 3000; полевые шпаты 2400 и кварц 2600 ккал/моль.

Несколько ранее, в 1932 г. этого же вопроса касался и Ф. Махачки. Кремнекислородное отношение в этом ряду закономерно возрастает от  $\frac{1}{4}$  до  $\frac{1}{2}$  и отсюда понятно увеличение энергии, приходящееся на один атом кислорода, вычисленное в 1949 г. Л. В. Таусоном для данного ряда минералов.

«Реакционный принцип» проявляется не только в этих рядах минералов. Так, В. Кунитц (1929) своими исследованиями показал, что по мере накопления  $B_2O_3$  в остаточных расплавах — флюидах происходит реакция с биотитом: бор отнимает от биотита железо (и магний) с образованием черного турмалина — шерла. Вследствие «израсходования» железа вместо биотита начинает образовываться мусковит, а когда для образования шерла уже не остается железа, вместо черного железистого турмалина начинает образовываться полихромный и, наконец, розовый литиевый турмалин — рубеллит (по схеме  $2Fe^{2+} \rightarrow Li^{+}Al^{3+}$ ), а вместо мусковита — лепидолит.

Таким образом, между слюдами и турмалином наблюдаются такие парагенетические отношения: биотит — шерл, мусковит — шерл, мусковит — рубеллит, лепидолит — рубеллит.

Е. Кранк в 1929 г. предложил такую же схему для щелочноизвестковых пород — ийолитов и турьяитов, резко отличных по своему составу от обычных пород:

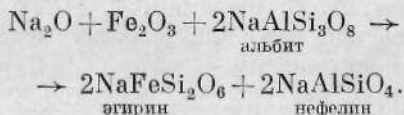




5. Агпайтовая магма — вероятно остаточный расплав, потому что некоторые дайковые породы (тингуайты) являются агпайтовыми, тогда как среди абиссальных пород агпайтовые породы полностью отсутствуют.

6. В ходе кристаллизации агпайтовой магмы содалит, нефелин и микроклин предшествуют выделению железисто-магнезиальных минералов. «Нормальная» последовательность кристаллизации, отвечающая ряду Боуэна и заключающаяся в более раннем выделении темноцветных минералов и плюмазитовых пород, противопоставляется агпайтовой последовательности — более позднему выделению темноцветных минералов после нефелина и щелочного полевого шпата.

Состав минералов агпайтовых и гранитоидных пород существенно различается, потому что после связывания щелочами всего глинозема в полевой шпат и нефелин остается избыточная щелочность, для нейтрализации которой требуются амфотерный окисел ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BeO}$  и т. д.) и некоторое количество кремнекислоты. Если нет свободной кремнекислоты, то она может быть получена за счет полевого шпата, например:



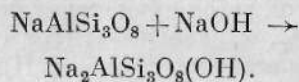
Практически это выражается в образовании эгирина и щелочных амфиболов и в исчезновении биотита, частично магнетита и других минералов, способных относительно легко отдавать окисное железо.

После того как все трехвалентное железо оказалось связанным в эгирин, избыточные щелочи начинают нейтрализоваться  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  (обра-

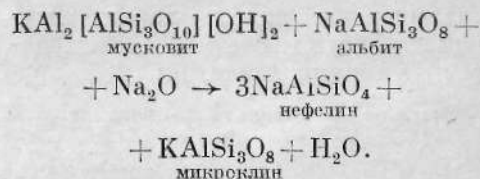
зуется рамзаит и т. д.) и затем, вместо циркона, который в агпайтовых породах становится неустойчивым, начинает образовываться эвдиалит ( $\text{Na, Ca, Fe}^{2+}$ ) $_6$   $\text{ZrSi}_3\text{O}_9$  (OH, Cl).

Вместо берилла или фенакита плюмазитовых пород в агпайтовых породах образуется моноклинный щелочно-бериллиевый силикат — эвдидимит или его ромбическая разность — эпидидимит  $\text{NaBeSi}_3\text{O}_7(\text{OH})$ .

Наконец, если и после образования всех этих минералов еще остаются несвязанные щелочи, за счет альбита и едкой щелочи происходит образование уссингита  $\text{Na}_2\text{AlSi}_3\text{O}_8(\text{OH})$ :



Естественно, что минералы, подобные мусковиту ( $\text{K} : \text{Al} = 1 : 3$ ), для агпайтовых пород являются «запрещенными» в силу реакции



Аналогичные реакции характерны также для силлиманита, топаза, дюрмюртерита, шпинели и т. д. По мере увеличения щелочности обычный биотит сменяется его железистой разностью — лепидомеланом, а тот, в свою очередь, в агпайтовых породах сменяется роговыми обманками, в несколько меньшей щелочной среде — арфведсонитом  $\text{Na}_3(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})$  и  $(\text{Al, Fe}^{3+})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH, F})_2$ , а в несколько большей щелочной среде — рибекитом  $\text{Na}_4\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{O, OH})_2$ .

Геохимические различия плюмазитовых и агпайтовых ассоциаций химических элементов выражаются в следующем.

РАЗЛИЧИЯ В ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ МИНЕРАЛОВ ПЛЮМАЗИТОВЫХ  
И АПАТИТОВЫХ ГОРНЫХ ПОРОД

Элемент	Минералы	
	В плюмазитовых породах	В апаитовых породах
Li	Сподумен $\text{LiAlSi}_3\text{O}_6$ Лепидолит $\text{KLi}_2\text{Al}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})_2$	Тайниолит $\text{KLiMg}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$ Полидитионит $\text{KLi}_3\text{AlSi}_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$
Be	Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ Фенакит $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ Хризоберилл $\text{BeAl}_2\text{O}_4$	Эйдидамит Эпидидамит $\text{NaBeSi}_3\text{O}(\text{OH})$ Чкаловит $\text{Na}_3\text{BeSi}_2\text{O}_6$
B	Турмалин $\text{Na}(\text{Fe}, \text{Mg})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$ Аксинит $\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}_2(\text{BO}_3)\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{OH})$	Каппеленит $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Ce}, \text{Na})_3\text{TR}_6(\text{BO}_3)_6\text{Si}_3\text{O}_9$ Тритомит $\text{Ca}_3(\text{La}, \text{Ce})_3\text{Zr}_3\text{F}_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ Норденшельдид $\text{CaSnB}_2\text{O}_6$
P	Апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ Монацит $(\text{Ce}, \text{Th})\text{PO}_4$ Амблигонит $\text{LiAlPO}_4\text{F}$	Апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ Ломоносовит $\text{Na}_8\text{MnTi}_3(\text{OH})_6(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{P}_2\text{O}_7$
Zr	Циркон $\text{ZrSiO}_4$	Эвдиалит $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Fe})_6\text{Zr}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2(\text{OH}, \text{Cl})$ Власовит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{11}$
Ti	Рутил $\text{TiO}_2$ Ильменит $\text{FeTiO}_3$	Рамзаит $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ Виноградовит $\text{Na}_5\text{AlTi}_4(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_3$ Лампрофиллит $\text{Na}_3\text{Sr}_2\text{Ti}_3\text{Si}_2\text{O}_7(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$
Fe <sup>3+</sup>	Гематит $\text{Fe}_2\text{O}_3$ Андрадит $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{12}$	Эгирин $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$

Элемент	Минералы	
	В плюмазитовых породах	В агпайтовых породах
Sn	Касситерит $\text{SnO}_2$	Серенсенит $\text{Na}_4\text{SnBe}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{18}(\text{OH})_4$
Al	Мусковит $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ Топаз $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH}, \text{F})_2$	Уссингит $\text{Na}_2\text{AlSi}_3\text{O}_8(\text{OH})$
Nb	Колумбит $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$	Игдлоит $\text{NaNbO}_3$ Лопарит $(\text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ Пирохлор $(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6(\text{F}, \text{OH}, \text{O})$

В плюмазитовых ассоциациях существенную роль играют калий и литий, в агпайтовых — натрий. Минералы хлора редки для плюмазитовых пород, тогда как содалит — типичный и достаточно распространенный минерал агпайтовых нефелиновых снитов.

В группе редких земель в агпайтовых ассоциациях резко доминируют цериевые земли, тогда как в плюмазитовых это преобладание над иттриевыми землями не столь резко выражено, а в некоторых случаях иттриевые земли даже преобладают. Скандий в повышенных концентрациях встречается только в плюмазитовых ассоциациях; в агпайтовых же — в резко пониженных концентрациях.

В агпайтовых породах титан и ниобий играют значительно большую роль, чем тантал, заметно повышенные концентрации которого характерны только для плюмазитовых пород и их жильных дериватов. Цирконий-гафниевое отношение, как пра-

вило, выше для агпайтовых пород (42 для ловозерских пород), чем для плюмазитовых. Если торий встречается в агпайтовых породах и их жильной серии в ряде редкоземельно-ториевых минералов (стенструпин и др.), то уран в значительной степени рассеивается, видимо, в интерстициальной («неизоморфной») форме, в породообразующих минералах, как это показала Т. В. Сапрыкина. Вольфрам в агпайтовых породах очень редок, тогда как молибденит встречается значительно чаще.

Минеральные формы нахождения отдельных элементов в плюмазитовых и агпайтовых породах резко различны (табл. 28).

Из таблицы видно, что значительно более сложны химические формулы агпайтовых минералов, чем плюмазитовых. Это объясняется тем, что многие элементы, играющие роль элементарных катионов в плюмазитовых минералах, в агпайтовых минералах входят в состав комплексных

титаносиликатных, цирконосиликатных, боросиликатных анионов, роль же катиона (во внешней координационной сфере) в подавляющем большинстве случаев принадлежит натрию. Одновалентный катион обуславливает значительно большую легкоплавкость и растворимость соединений, содержащих в своих комплексных анионах титан и цирконий, чем у минералов ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrSiO}_4$  и т. д.), где четырехвалентные титан и цирконий играют роль элементарных катионов. Именно этим и обусловлены агпаитовая последовательность кристаллизации, относительно очень невысокая температура кристаллизации агпаитовых магм и отсутствие среди абиссальных агпаитовых горных пород.

#### 7. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ ИЗ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Рассмотрим три трехкомпонентные системы, которые для геохимии представляют наибольший интерес.

1. Система  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , отражающая условия образования анортита и его парагенезисы, соотношения минералов в известковых скарнах, условия образования корунда, область образования меллитовых базальтов. Эту систему исследовали Дж. А. Ранкин и Ф. Ф. Райт (1915), Н. Л. Боуэн и Дж. В. Грейг (1924) (рис. 29).

2. Система  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , в упрощенном виде отражающая взаимоотношения минералов в породах дунит-пироксенитового ряда и кордиеритовых роговиках. Ее исследовали Ранкин и Мервин (1918, 1927) (рис. 30).

3. Система  $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ , характеризующая соотношения минералов в магнезиально-известковых скарнах и в породах пироксенит-дунитового ряда. Ее исследовали Дж. Б. Фергюсон и Мервин (1919) и Грейг (1927) (рис. 31).

В системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  из 15 соединений восемь встречаются в природе — кварц, корунд, силлиманит (это единственная из модификаций  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , получаемая непо-

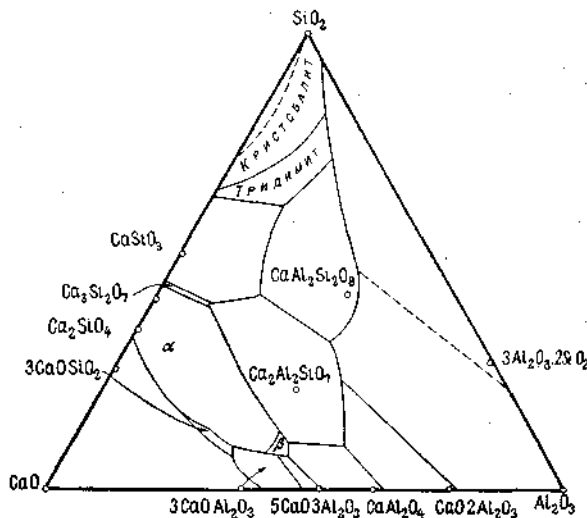
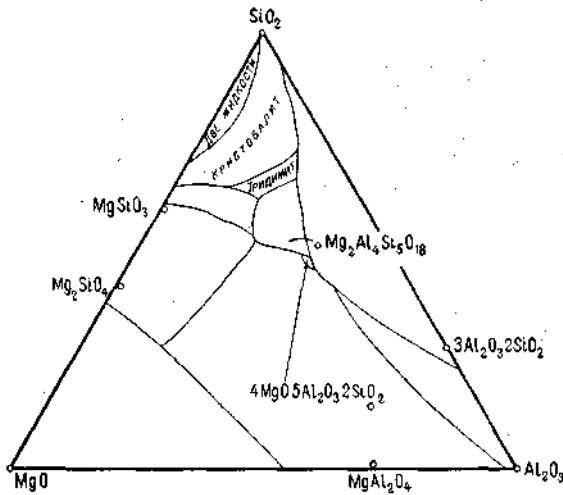


Рис. 29. Трехкомпонентная система  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Рис. 30. Трехкомпонентная система  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$



средственно из расплавов; в проводившихся исследованиях вместо силлиманита получался муллит  $Al_6Si_2O_{13}$  анортит, волластонит, акерманит  $Ca_3Si_2O_7$ , геленит  $Ca_2Al_2SiO_7$  и ларнит  $Ca_2SiO_4$ , а семь соединений:  $CaO$ ,  $Ca_3SiO_5$ ,  $Al_6Si_2O_{13}$  и четыре алюмината в природе не встречаются.

Гроссулярь  $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$  из силикатных расплавов не получается. В точке, отвечающей его составу находится тройная эвтектика

$CaAl_2Si_2O_8 - CaSiO_3 - Ca_2Al_2SiO_7$ . Эта точка лежит на прямой, соединяющей анортит с ларнитом, из состава которых может быть получен гроссулярь:



т. е., чтобы в анортит-волластонитовом скарне образовался гроссулярь, требуется избыток извести, получае-

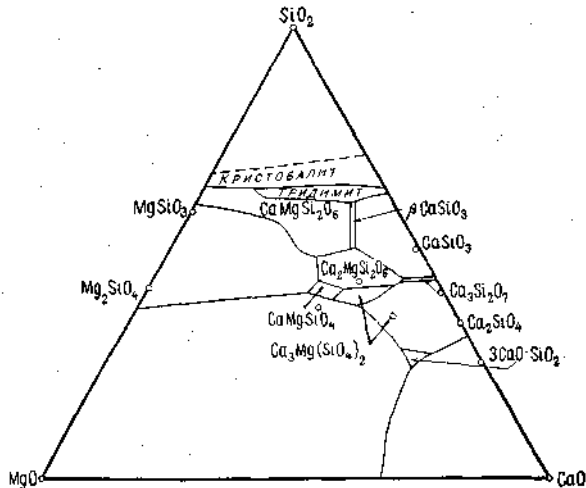
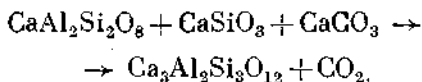
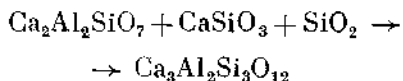


Рис. 31. Трехкомпонентная система  $MgO-CaO-SiO_2$

мый из диссоциирующего известняка



Другой путь образованияgrossуляра из геленита, волластонита и кварца



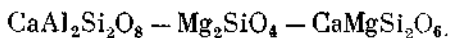
указывает на недонасыщенность  $\text{SiO}_2$  геленита и акерманита  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ , изоморфная смесь которых представляет собой меллитит — характерный минерал известковых базальтов.

В равновесии с кварцем в рассматриваемой системе могут сосуществовать только три минерала: волластонит, ассоциирующий с кварцем в известковых скарнах; анортит — кроме известково-глиноземистых скарнов очень редко ассоциирующий с кварцем (например, кварцевое габбро) и силлиманит, ассоциирующий с кварцем как в силлиманитовых сланцах, так и в обогащенных глиноземом пегматитах.

Прямая, рассекающая диаграмму пополам по линии кварц-анортит-кальциевая шпинель, разделяет систему, пересыщенную глиноземом (вправо от этой линии), и ненасыщенной глиноземом (влево от линии), содержащей силикаты кальция и минералы группы меллитита.

Обращает на себя внимание огромное поле корунда, объясняющее не только идиоморфизм корунда в плагиоклазитах, но и его нахождение в богатых анортитом системах, в противоположность системе  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , где поле корунда очень мало, но очень велико поле магнетитовой шпинели, часто встречающейся в пегматитах и образующей

самостоятельное небольшое поле своего выделения даже в полностью силикатной системе



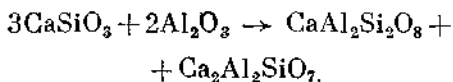
Зато поле выделения моноклинной кальциевой шпинели ограничено силикатными расплавами, содержащими не более 9%  $\text{SiO}_2$ , т. е. такими, каких в природе не существует. Из природных минералов она может быть в паратенезисе только с чистым геленитом  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (в еще более десилицированных частях системы) и с редко встречающимся ларнитом  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  в той части системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , где природные соединения отсутствуют. Все это объясняет отсутствие в природе кальциевой шпинели, которая легко разлагается водой.

Запрещенные ассоциации (если говорить только о природных минералах) в этой системе следующие:

1) кварц с корундом образуют силлиманит, с геленитом — анортит и волластонит, с аккерманитом и ларнитом — волластонит;

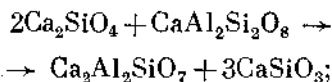
2) волластонит с силлиманитом образуют анортит;

3) волластонит с корундом в этой системе образуют анортит и геленит:



но в природе может образоваться grossуляр;

4) ларнит с анортитом образуют геленит и волластонит:



5) ларнит с силлиманитом образуют геленит и анортит, а с корундом — только геленит, с волластонитом — аккерманит;

б) аккерманит, занимая промежуточное положение между волластонитом и ларнитом, реагирует по схемам, соответствующим этим двум минералам.

Система  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  существенно отличается от предыдущей системы, несмотря на то что в периодической системе магний является ближайшим аналогом кальция в подгруппе щелочноземельных элементов. Это различие объясняется тем, что  $MgO$  является более слабым основанием, чем  $CaO$ . Поэтому если ларнит представляет собой очень редкий минерал, образующийся в особых условиях, оливин (форстерит) является широко распространенным породообразующим минералом.

Ромбический пироксен (в данной упрощенной системе энстатит) значительно более распространен, чем волластонит, с которым он реагирует с образованием весьма распространенного породообразующего диопсида.

Если  $CaO$  не может существовать в виде минерала хотя бы потому, что жадно соединяется с «вездесущей» водой, образуя  $Ca(OH)_2$ , то  $MgO$  встречается в природе в виде минерала периклаза. Таким образом, в отличие от предыдущей системы, в данной системе все без исключения соединения встречаются в природе в виде минералов. Однако если в системе  $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$  имеются 15 соединений, в системе  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  существуют только восемь.

О весьма большом поле шпинели (в отличие от четырех алюминатов кальция магний образует только один) и малом поле корунда уже было сказано. Это объясняет, почему корунд встречается в известковых породах и не встречается в магнезиальных, где вместо него образуется шпинель.

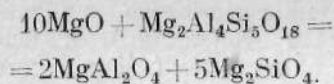
Вместо двух алюмосиликатов (анортита и геленита) в магнезиальной системе образуется только один кордиерит  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ , силикат алюминия и магния; обладающий бериллоподобной структурой кордиерит значительно менее распространен в природе, чем анортит. Гранат (пироп)  $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$  так же, как и известковой системе, из расплава не образуется. В системе нет поля существования граната, а его точка лежит в поле шпинели около точки двойной эвтектики форстерит — шпинель несколько ниже точки тройной эвтектики с кордиеритом. С кварцем могут образовывать устойчивые ассоциации энстатит, кордиерит, силлиманит (в экспериментальных исследованиях образовывался муллит).

Запрещенными ассоциациями являются:

1) кварц с периклазом, форстеритом (образуется энстатит), шпинелью (образуется кордиерит), корундом (образуется силлиманит);

2) корунд с периклазом (образуется шпинель) форстеритом (образуются шпинель и энстатит) и кварцем;

3) периклаз — со всеми минералами, кроме шпинели и форстерита. Энстатит образует с ним форстерит, кордиерит — шпинель и форстерит:



Система  $MgO - CaO - SiO_2$  много проще двух предыдущих систем, потому что в ней отсутствует такой амфотерный окисел как  $Al_2O_3$ , придающий разнообразие типам химических соединений. Не встречаются в природе  $CaO$  и  $Ca_5Mg_2Si_6O_{19}$ . Кроме двойных соединений  $CaO$  с  $SiO_2$  и  $MgO$  с  $SiO_2$  (метасиликаты и ортосиликаты, а также  $Ca_3Si_2O_7$  и  $Ca_3SiO_5$ ), в этой системе присутству-

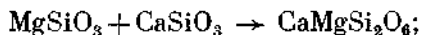
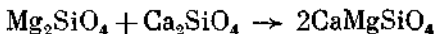


ют также тройные, образующиеся за счет различной основности CaO и MgO. Кальций и магний в этих соединениях (за исключением аккерманита  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  —  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) практически не изоморфны. Это — монтичеллит  $\text{CaMgSiO}_4$ , диопсид  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , магниевый аккерманит  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  и отсутствующее в природе соединение  $\text{Ca}_5\text{Mg}_2\text{Si}_4\text{O}_{19}$ .

Обращает на себя внимание большая площадь, занятая полями магниевых соединений (периклаз, форстерит), чем кальциевых.

Запрещенными соединениями (кроме выше рассмотренных) в двойных системах являются:

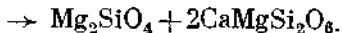
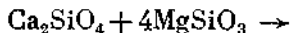
1) форстерит — ларнит и энстатит — волластонит, потому что в результате реакции соединения между ними образуются промежуточные соединения — монтичеллит и диопсид:



2) монтичеллит — кварц, которые соединяясь, образуют диопсид:

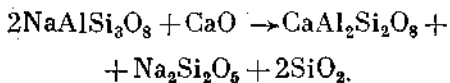


3) более интересными являются обменные реакции, обусловленные большей основностью кальция, чем магния, в силу чего более сильное основание (Ca) стремится соединиться с более сильной кислотой ( $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$ ):

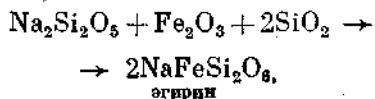


Среди химических реакций, протекающих в магме, очень большое значение имеет «плагноклазовый эффект» Боуэна, заключающийся в том, что из жидкой фазы, содержащей кальций, не может образоваться чистый альбит, а кристаллизация плагноклаза происходит в направлении

от полевого шпата, обогащенного анортитовой составляющей, к альбиту. А так как в первую очередь происходит выделение обогащенных кальцием плагноклазов, где в одной молекуле находятся два Al вместо одного Al в альбитовой молекуле, то обогащение расплава известью (например, за счет ассимиляции диссоциирующего при этом известняка на CaO и  $\text{CO}_2$ ) приведет к обеднению расплава глиноземом и обогащению щелочным силикатом и кремнекислотой по реакции:



$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  уходит на образование щелочных пироксенов и амфиболов:



а реакция авгита с  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  приводит к образованию щелочного амфибола — рихтерита  $\text{Na}_2\text{CaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  или эккерманита  $\text{Na}_2\text{Mg}_4\text{AlSi}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ .

## 8. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

О степени окисленности химических элементов в расплавах мы предполагаем очень скудными сведениями. Приведем некоторые из них.

1. Анализы свежих неизмененных изверженных горных пород. Как и всегда, показателем является наиболее распространенный в земной коре элемент, обладающий разными валентностями, — железо. В гипербазитах мы имеем резкое преобладание FeO над  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , в гранитах это преобладание незначительное и наконец, в щелочных агпаитовых породах

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , как правило, преобладает над  $\text{FeO}$ .

2. Физико-химические исследования силикатных систем, содержащих элементы, встречающиеся в природе в разных степенях окисления (Fe, V, Cr, U, Mn, Mo и др.).

3. Исследования металлургических шлаков, в которых в зависимости от состава шлака и от условий плавки могут встречаться такие компоненты, как  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  и некоторые другие.

4. Изучение валентностей элементов в минералах по рентгеновским спектрам поглощения. Этим методом с участием венгерского рентгенофизика Л. Гамоша в 1933 г. (в институте у В. М. Гольдшмидта) автором было показано, что компонентами ильменита являются  $\text{FeO}$  и  $\text{TiO}_2$ , а не  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , каждый из которых обладает структурой ильменита — корунда и, исходя из кристаллохимических данных, можно было бы удвоенную формулу ильменита рассматривать как  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Произведенные исследования позволяют говорить, что в расплавах реакция между окислами железа и титана протекает право:

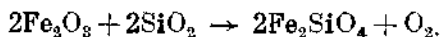


5. Физико-химические исследования отдельных окислов показывают, что упругости диссоциации ( $p\text{O}_2$ ) по логарифмической кривой возрастают с увеличением температуры, причем у высших окислов  $p\text{O}_2$  много выше, чем у низших.

Кроме того известно, что чем выше порядковый номер химического элемента, тем устойчивее его высшие окислы. Например, ванадий в горных породах встречается преимущественно в виде  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Ниобий, кроме  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , видимо, встречается в минералах и в виде компонента  $\text{Nb}_2\text{O}_4$

и, наконец, тантал — только в виде  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

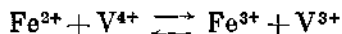
Состояние окисленности элементов зависит от степени кислотности или щелочности среды. Так, например, если  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  поместить в расплавленную  $\text{SiO}_2$ , то произойдет реакция:



Соединение  $\text{FeSiO}_3$  в отсутствии других компонентов неустойчиво и способно диссоциировать на  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{SiO}_2$ . Кислотность  $\text{SiO}_2$  значительно лучше нейтрализуется  $\text{FeO}$ , чем  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В кислой среде окислительно-восстановительные потенциалы много выше, чем в щелочных, поэтому в кислой среде окислы стремятся раскислиться, а в щелочной среде, наоборот, стремятся окислиться, потому что окислительно-восстановительные потенциалы в щелочной среде понижаются и окислы легче окисляются кислородом воздуха. Так, если к  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (шлаку) прибавить  $\text{CaO}$ , то по мере увеличения  $\text{CaO}$  в шлаке увеличивается содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Во многих минералах, образовавшихся при высоких температурах, ионы  $\text{Fe}^{3+}$  изоморфно замещаются трехвалентным ванадием, например в магнетите  $\text{Fe}(\text{Fe}, \text{V})_2\text{O}_4$ .

Это позволяет говорить о том, что в этих условиях реакция



протекает вправо; в водных растворах она протекает влево. Последнее обстоятельство объясняет, почему, переводя в раствор минерал, мы не имеем возможности судить о действительных валентных состояниях входящих в него элементов, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях.

Выше рассмотренная реакция  $\text{Ti}^{3+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$  указы-



МИНЕРАЛЫ	СТАДИИ ПРОЦЕССА										ПРИМЕЧАНИЯ
	Магматическая		Эпимагматическая		Пневмотолитическая		Гидротермальная				
	А	В	С	Д	Е	Ф	Г	Н	К		
	1100°	800°		600°		500°		400°	100°		
Роговая обманка											
Пироксен											
Плагиоклазы											
Моноцит											
Ортит						*					* в энклит
Магнетит											
Сфен											
Биотит						*					* в класт
Уранинит											
Колумбит											
U-Th-ниобаты											
Бранит		Альмандин		Спессартин			Спессартин				
Циркон											
Асфальтиды											
Гидроцит											
Молибденит											
Квантит											
Иттрилсилкаты											
K-палевой шпат											* в альбит и кунцит
Апатит											
Турмалин		Шерл		Иттрий		Синий, роз. крист.		Шерл-цели			
Мусковит											
Кварц, опал		Прозрачный		Дымчатый, белый		*		Турни кристалл			
Топаз											
Берилл											
Фенакит											?
Вальермит, шеслит						Fe		Ca			
Касситерит											
Амблигонит											
Альбит											
Спадумен											
Гематит											
Лепидолит-циновалит								Лепидолит (курцит)			Li-биотит
Гамберит								Цинновалит			
Петалит											
Поллуцит											
Фосфаты Li, Mn, Fe											
Флюацит											
Карбонаты Ca, Mg, Mn											
Хлориты и лептохлориты								Ca		Fe	
Аксинит								Mg		Mn	
Криолит											
Жильбертит и карнит											

Рис. 32. Геохимическая таблица типоморфных минералов в последовательности эволюции гранитного расплава

Среди пегматитов чистой линии Ферсман различает следующие 10 типов:

I. Обычные и цериевые (монацит-ортитовые) пегматиты.

II. Микроклин-биотитовые с редкими элементами (Y, TR, U, Th, Ti, Nb, Ta).

III. Борофтористые — шерлово-мусковитовые.

IV. Фторобериллиевые — топазо-берилловые.

V. Натролитиевые — альбитомусковито-лепидолито-рубеллитовые.

VI. Марганцево-фосфатные (альбито-эпидотовые) с трифилином и литиофилином.

VII. Фтороалюминиевые (криолитовые).

VIII. Фторокарбонатные.

IX. Сульфидные.

X. Щелочные (цеолитные).

Последние четыре типа, видимо, правильнее относить к гидротермальным образованиям. Типы V и VI сливаются, и мы встречаем альбитовые пегматиты со сподуменом, колумбитом, уранинитом, спессартином, бериллом, апатитом и литиево-марганцевыми фосфатами. Тип II и близкий к нему тип I высокотемпературных глубинных докембрийских редко герциевских микроклин-биотитовых пегматитов, часто с уранинитом, редко-земельными тантало-ниобатами, хотя и отнесены к «чистой» линии, но учитывая, что они обычно залегают в амфиболитах, по мнению некоторых исследователей, ряд темноцветных минералов (роговая обманка, магнетит, отчасти биотит) связан с ассимиляцией вмещающих пород (рис. 33).

Глубинность и высокая температура образования типа II указывают на близость его к тому магматическому источнику, с которым он связан. Глубинность определяет также высокое давление, при котором эти пегма-

титы формировались, что, естественно, сказалось на особенностях химического состава минералов, в частности, на особенностях состава биотита и встречающейся здесь иногда роговой обманки. Остывание происходило еще более замедленно, чем в некоторых других пегматитах; это обусловило значительную раздифференцированность, часто выражающуюся в зональности пегматитовых тел и в особенно крупном размере минералов, слагающих эти тела.

Отличительной особенностью пегматитов типа II является выделение преобладающей массы минералов в самом начале пегматитовой стадии кристаллизации при высокой температуре, почти полное отсутствие минералов надкритической стадии и процессов пневматолито-гидротермального изменения (турмалинизации, альбитизации, грейзенизации и т. д.), что связано с относительно малым количеством летучих  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_3BO_3$  (нет миоэролитических пустот) и почти полным отсутствием  $HF$ ,  $HCl$ ,  $H_2S$ .

В пегматитах типа II довольно много кальция. Отмечается значительное развитие олигоклаза, присутствие  $Ca-Fe$ -граната (гессонита), иногда роговой обманки, обычно апатита, кальциевых титано-ниобатов и т. д. Железа бывает сравнительно много: магнетит, биотит, шерл, амфибол, титано-ниобаты, гадолинит. Бериллий не только в виде берилла, но и в виде гадолинита  $FeBe_2Y_2Si_2O_{10}$ .

Редкие элементы этого типа пегматитов характеризуются высокими валентностями: Nb, Ta — пятивалентные; Ti, Th, U, Zr — четырехвалентные; Ce, Y, Sc — трехвалентные и только Be имеет невысокую валентность — два.

В качестве примера пегматитов типа II могут быть приведены нау-

Минералы	Г Е О Ф А З Ы											Примечания
	Магматическая	Эпимагматическая			Пневматолитическая				Гидротермальная		Гипергенная	
	A	B	C	D	E	F	G	H	K	L		
	1000°	600°		600°		500°		400°	250°	100°		
Кварц	гранит	I	II	III	IV	V	VI					
Плагиоклаз (алbite)												
Альбит								Полистабильный, булбоватый				кварцоподобный
Микроклин (пертит)												
Родохристит и лимонит												
Биотит												
Магнетит (ильменит?)												
Титанит												
Уранинит (бреггит)												
Зинкит, калушит и др.	(*)											
Ортит												
Монацит												
Таленит												
Асрагит												
Гадолит												
Тарит (оранжит)												
Сульфиды												
Апатит									(?)			
Иттриофлюорит												(?)
Тартвейтит												
Турмалин												
Ксенотим												
Альбит (с HF)												
Молибденит												
Ильменорутил												
Берилл												
Хризоберилл												
Мусковит												
Фенакит												
Топаз												
Гранат												
Берtrandит												
Эпидот												
Кайнозит												
Жилбертит												
Хлорит												
Паризит												
Флюорит												
Тенгерит												
Цезиты												
Кальцит												

Рис. 33. Геохимическая диаграмма пегматитовых жил Норвегии (по В. Бреггеру, Г. Вьёрликке и наблюдениям А. Е. Ферсмана)

ченные А. Е. Ферсманом пегматитовые жилы Южной Норвегии (Сетерсдален). Они связаны с докембрийскими гранитами и залегают на контакте с линзами амфиболита. Амфиболит под действием пегматитового расплава на контакте обогащен биотитом (экзоконтакт). Пегматитовая жила имеет зональное строение, на контакте с амфиболитом она сложена белыми кварцево-плагиоклазовыми породами, обогащенными магнетитом у контакта с амфиболитом. Далее, ближе к центру лежит биотитовая зона с красно-бурым микроклином; затем — крупные выделения розового микроклина с кварцем, центральная часть жилы обогащена кварцем с редким микроклином. Микроролитовые пустоты редки, так как пегматитовый расплав был сравнительно беден летучими. Характерно преобладание высокотемпературных пегматитовых минералов, присутствие редкоземельных тантало-ниобатов (эксенит или самарскит), бериллий присутствует, кроме берилла, в виде гадолинита, торий находится в виде монацита  $(\text{Ce}, \text{Th})(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4$ , присутствуют уранинит (бреггерит), ортит, черный турмалин — шерл, в месторождении Ивеланд — тортейтит  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Последовательность выделения минералов дана на составленной А. Е. Ферсманом геохимической диаграмме (см. рис. 33).

В крупных жилах или линзах этого типа часто наблюдается такая последовательность:

- 1) биотитовый зальбанд;
- 2) плагиоклазовая зона с биотитом, магнетитом, уранинитом;
- 3) письменный гранит;
- 4) микроклин с биотитом;
- 5) кварц.

Тип III пегматитов — шерлово-мусковитовый резко отличается от предыдущего обилием летучих и, в част-

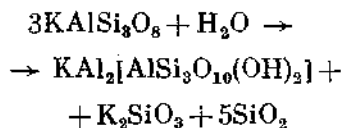
ности,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , возможно  $\text{H}[\text{BF}_3(\text{OH})]$  и  $\text{POF}_3$ . Кристаллизация, по А. Е. Ферсману, начинается с геофазы D. Это — в большинстве случаев крупные жилы, линзы и другие геологические тела, залегающие чаще всего в докембрийских гнейсах и слюдяных сланцах.

Различаются два подтипа: шерловый — с обилием черного железосодержащего турмалина (шерла) и существенно мусковитовый, образующий промышленные месторождения мусковита.

В образовании шерла главную роль играли борные соединения, очень жадно отнимающие в этих условиях железо от других минералов (особенно силикатных) и способствующие образованию мусковита вместо биотита.

Сравнительно кислый, т. е. бедный кальцием плагиоклаз образуется, видимо, за счет связывания кальция фосфатным анионом в апатит, который в этом типе пегматитов встречается в виде крупных кристаллов.

Главной химической реакцией, обусловившей обилие мусковита и кварца (часто серых оттенков), является реакция гидролиза калиевого полевого шпата



с выносом большей части калия в виде легко растворимых силикатов  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  и даже  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$ , которые, гидролизуясь, в свою очередь отлагают  $\text{SiO}_2$ .

Таким образом, эта реакция приводит к выделению в свободном виде  $\text{SiO}_2$  и относительному обогащению  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Отношение  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{K}_2\text{O}$  в мусковите равно 3, а в ортоклазе 1.

Минеральный состав этих пегматитов прост. В шерловом подтипе, кроме шерла, отмечаются микроклин, кислый плагиоклаз, крупные кристаллы апатита, мусковит, измененный (часто хлоритизированный) биотит и берилл. В мусковитовом подтипе, кроме обычно крупных листов белой слюды и кварца, присутствуют микроклип, шерл, уранинит (в месторождениях Африки и Индии), монацит (Индия), самарскит, зеленый апатит и иногда гранат.

Строение мусковитовых пегматитов обычно такое: вмещающая порода (гнейсы или слюдяные сланцы) — мелкокристаллический мусковит — «письменный гранит» (полевошпато-кварцевая эвтектика) — кварц с крупными листами и пачками мусковита.

Химическими реакциями этого типа пегматитов являются: гидролиз калиевого полевого шпата с образованием мусковита и кварца; разложение биотита борными соединениями с образованием шерла и мусковита; отнятие фосфатным анионом части кальция из плагиоклаза с образованием апатита.

Тип IV — фторо-бериллиевый (топазово-берилловый). В отличие от предыдущего, для которого характерно большое количество перегретых паров воды и соединений бора и несколько менее фосфора с второстепенной ролью фтора, в типе IV обилие летучих прежде всего представлено фтористыми соединениями. Это обилие летучих проявляется в характерном наличии друзовых пустот, в которых развиваются прекрасные кристаллы топаза, берилла, черного синего турмалина, амазонита или ортоклаза. Пегматиты типа IV, по А. Е. Ферсману, образовались преимущественно в геофазу *E* при температуре 550—500° С.

Кроме названных минералов друзовых пустот для этого типа пегматитов характерны: дымчатый кварц, микроклин, альбит, мусковит, лепидолит, ильменорутит — стрюверит \*  $\text{Fe}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6\text{Ti}_2\text{O}_6$ , иногда в небольших количествах криолит  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , а из бериллиевых минералов — фенакит  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ .

Тип V пегматитов — натро-литиевый характеризуется интенсивным развитием альбита, литиевых минералов (сподумена, чаще лепидолита) и литиево-марганцевых фосфатов (литеофилиита  $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$  и трифилина  $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$ , которые связывают этот тип со следующим, VI — марганцево-фосфатным. Из других фосфатов следует упомянуть амблигонит  $\text{LiAlPO}_4\text{F}$ , а из марганцевых минералов спессартин  $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . Кроме того, в этих пегматитах встречаются берилл и тантало-ниобаты (Mn-колумбит), чаще обогащенные танталом: микролит  $\text{CaTa}_2\text{O}_6$ , гатчетолит, эльвортит и др. Большинство из них желтовато-оранжеватые, в отличие от черных и черно-бурых титано-ниобатов, встречающихся в типе II пегматитов. По А. Е. Ферсману, они относятся к геофазам *F* и *I*, отличаясь от предыдущего типа меньшим содержанием фтора и резко возросшей ролью лития и натрия, а от последующего типа VI отличаются меньшим содержанием фосфора.

Если для типа II были характерны элементы высоких валентностей, то для данного типа характерны элементы низких валентностей Na (альбит), Li (сподумен, лепидолит, цинвальдит, литеофилит), Rb (в слюдах), Cs (в слюдах, в розовом берилле). В виде самостоятельного минерала характерен поллуцит

\* Стрюверит — твердый раствор 1 ч.  $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$  в 4-х частях  $\text{TiO}_2$ .



(Cs, Na)AlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O; Tl — в виде изоморфной примеси в слюдах; Be — в виде берилла, Mn — в виде спессартина, обогащенного марганцем апатита, марганцо-танталита, литиево-марганцевых фосфатов. Из элементов высоких валентностей в этих пегматитах встречаются Sn<sup>4+</sup> (касситерит), U<sup>4+</sup> (уранинит), но чаще не в виде кубов и октаэдров, как во втором и третьем типах пегматитов, а в виде трапецеэдров или своеобразных дендритов. Nb и главным образом Ta в виде Mn- и Са-тантало-ниобатов. Из минералов следует отметить зеленоватый мусковит, полихромный турмалин и небольшие количества топаза.

Помимо рассмотренных, А. Е. Ферсманом выделяется еще целый ряд типов пегматитов, в том числе и «пегматитов скрещения», на которых наложен посторонний геохимический процесс (ассимиляция, гибридизация и т. д.) и которые отличаются часто своим необычным составом.

#### 10. ГЕОХИМИЯ СИЕНИТОВЫХ ПЕГМАТИТОВ

Из негранитных пегматитов могут быть названы сиенитовые и, в частности, очень подробно изученные нефелин-сиенитовые пегматиты и пегматиты основных магм (габброидные и т. д.).

Собственно сиенитовые пегматиты (точнее, пегматоидные выделения) состоят из микропертита (преобладает), альбита (немного), эгирин-диопсида (иногда в значительных количествах), щелочной роговой обманки, апатита, иногда кварца.

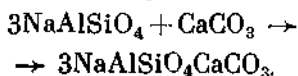
Апатит в несколько повышенных количествах содержит редкие земли, преимущественно цериевые. В некоторых случаях, при наличии ниобия и тантала, образуется пироклор. Иногда

встречается также биотит. Роль минерализаторов играют вода и летучие соединения фосфора.

Другая разность сиенитовых пегматитов — это корундовые десилицированные пегматиты. В них нет кварца, а содержание кремнекислоты настолько мало, что вместо силлиманита выделяется корунд, но SiO<sub>2</sub> достаточно для образования калиевого полевого шпата. Присутствие корунда исключает образование эгирина, и т. д. Кроме названных двух минералов, в этих пегматитах присутствуют биотит и мусковит, циркон, гранат и эхинит, иногда флюорит. Нефелин-сиенитовые пегматиты, согласно А. Е. Ферсману (1934) и В. И. Герасимовскому (1966), представлены двумя крайними типами: 1) миаскитовым, характерным для месторождений Урала, часто с отчетливыми пльмузитовыми минеральными ассоциациями и 2) агпаитовым, особенно характерным для щелочных массивов Кольского полуострова.

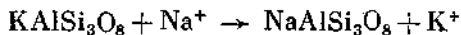
Нефелин-сиенитовые пегматиты, залегающие в миаскитах Урала, близки по своему химическому составу к миаскитам и комагматичны с ними. Миаскитовая магна была сравнительно богата летучими компонентами (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, HCl, HF), которые накапливались в ходе магматической кристаллизации в результате выделения не содержащих их полевого шпата и нефелина. Они накапливались и в результате локальных концентраций, обусловивших образование многочисленных линз пегматитов, иногда образующих со вмещающими миаскитами сравнительно постепенные переходы, а иногда довольно резкие, но безреакционные контакты. Эти пегматиты на 60% сложены серым микроклин-пертитом, на 25% — нефелином, из других

минералов преобладают крупные листы биотита и довольно крупные кристаллы эгирина-авгита. Местами заметную роль играет канкринит, образующийся в результате соединения нефелина с карбонатом кальция:

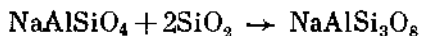


Из других минералов содалитовой группы иногда присутствуют: голубой сульфато-канкринит, серо-голубой содалит (если к трем «молекулам» нефелина присоединилась частица NaCl), гаюин (если присоединился CaSO<sub>4</sub>).

Еще следует назвать желтовато-буроватый сфен (титанит), бледно-зеленый апатит, ильменит, магнетит, бипирамидальный светло-бурый циркон, пирохлор и гидропирохлор. В отдельных участках выделялся аллотриоморфный кальцит. За счет автометасоматических реакций происходило образование альбита:



или



и цеолитизация нефелина и канкринита с образованием в теле пегматита прожилков и участков, состоящих из натролита, анальцима и альбита. Этот альбит — натролитовый агрегат часто служит носителем мелких кристалликов циркона и гидропирохлора.

Биотит по сравнению с его средним составом (из 77 биотитов различного генезиса) характеризуется повышенным содержанием (%): MgO (13—14 против 9,89 в среднем), TiO<sub>2</sub> (4,4—4,9 против 3,23) и SiO<sub>2</sub> (37—38 против 36), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5,1—5,4 против 4), пониженным FeO (14,3 против 17), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11—11,4 против 15,34). Немножко повышено содержание CaO

(0,9 против 0,5) и MnO (1—0,4 против 0,54). Кроме «пегматитового» биотита, имеется биотит, «псевдоморфно» замещающий эгирина. Эгирин, кроме того, разъедается и замещается бледно-фиолетовым флюоритом. Очень редки небольшие гнезда галенита.

Количественные соотношения между полевым шпатом и нефелином позволяют говорить о сравнительно небольшой недосыщенности кремнекислотой. Несмотря на близкое к плюмазитовому отношение щелочей к глинозему, агпаитовые проявления выражены в пониженном содержании в биотите Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и повышенном Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в образовании эгирина и сфена. Эти пегматиты характеризуются разнообразием кальциевых минералов: канкринит, сфен, апатит, флюорит, кальцит. По В. И. Герасимовскому, это типично для мнаскитовых пегматитов. Титан содержится в биотите в повышенных количествах и входит в состав ильменита, сфена и пирохлора. Вода содержится в биотите и минералах содалитовой группы, в цеолитах и гидропирохлоре; углекислота — в канкрините и кальците. Характерно отсутствие борных минералов.

Агпаитовые нефелин-сиенитовые пегматиты характерны для щелочных массивов Кольского полуострова и, в частности, для Ловозерского щелочного массива.

Эти пегматиты (залегающие в эвдиалитовых дуэвритах, содалитовых сиенитах и др.) обладают весьма разнообразным минеральным составом, иногда содержат такие экзотические минералы, как эвдиалит (Na, Ca, Fe)<sub>8</sub>Zr(Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)<sub>2</sub>(OH, Cl), рамзаит Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)O<sub>2</sub>, лампрофиллит Na<sub>3</sub>Sr<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(O, OH, F), мурманит NaMnTi[Ti(OH)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·4H<sub>2</sub>O], ломоносовит Na<sub>2</sub>MnTi[Ti<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>(OH)<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] × Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и другие. По данным

В. И. Герасимовского (1966), в ловозерских пегматитах установлен 131 минерал, из них 86 — силикаты, 27 — окислы и гидроокислы, 7 — фосфаты, 5 — сульфиды, 6 — карбонаты и др. Отличительная особенность этих минералов — присутствие почти во всех них натрия.

Состав пегматитовых жил не всегда соответствует составу вмещающих пород. В пегматитах по сравнению с вмещающими породами меньше нефелина (иногда его вообще нет), но больше эгирина и минералов, содержащих Zr, TR, Nb. Бериллий встречается в виде чкаловита  $\text{Na}_2\text{BeSi}_2\text{O}_6$ , эпидидимита  $\text{NaBeSi}_3\text{O}_7(\text{OH})$  и т. д., а литий образует полилитионит, тайниолит.

#### *Агпаитовые пегматиты*

Избыток щелочей над глиноземом, Na преобладает над K (содалит, уссингит, щелочные титаносиликаты, арфведсонит)  
Характерны Sr-минералы (лампрофиллит, нордит, беловит)  
Много Mn (шизолит, нордит, негунит и др.)  
Mg в арфведсоните и тайниолите  
Высокое содержание Ti и обилие минералов Ti (мурманит, рамзаит, лампрофиллит, ломоносовит и др.)  
Высокое содержание Zr, Hf, Nb, Ta (Nb > Ta) и TR (Ce > Y) (эвдиалит, нордит, беловит, мурманит, стенструппит, ринколит и др.)  
Установлены минералы Li, Be (тайниолит, полилитионит, чкаловит, эпидидимит)  
Большую роль играют F (лампрофиллит, ринколит, арфведсонит), Cl (содалит, эвдиалит)  
 $\text{H}_2\text{O}$  (мурманит, ловозерит, цеолиты). Роль  $\text{CO}_2$  мала  
Для P характерны соединения, содержащие Na: ломоносовит, беловит, эриктит

Агпаитовым минералом наиболее щелочных сред с атомным отношением  $\text{Na} : \text{Al} = 2$  является уссингит  $\text{Na}_2\text{AlSi}_3\text{O}_8(\text{OH})$ , который можно рассматривать как соединение «молекул» альбита и  $\text{NaOH}$ . Он встречается

Легкоплавкости агпаитовых пегматитов кроме обычных минерализаторов ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , отчасти галоидные соединения) и многокомпонентности расплава способствует высокая щелочность среды, переводящая такие тугоплавкие и труднорастворимые компоненты, как  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , в значительно более легкоплавкие щелочные титаносиликатные (рамзаит) и цирконосиликатные соли (эвдиалит, катаплет).

Сопоставление геохимии агпаитовых и миаскитовых пегматитов дано В. И. Герасимовским (1966) (приведено с сокращениями и незначительными изменениями).

#### *Миаскитовые пегматиты*

Нет избытка щелочей над глиноземом и нет значительного преобладания Na над K  
Большую роль играет Ca (апатит, сфен, флюорит, каякритит, кальцит)  
Mn — мало (Mn-ильменит)  
Повышенная магnezиальность биотита  
Содержание Ti ниже (сфен, ильменит; повышенное содержание титана в биотите)  
Низкое содержание Zr, Hf, Nb, Ta, TR (циркон, широхлор)  
Минералы Li и Be не известны  
Значительная роль  $\text{H}_2\text{O}$  (слоуды, цеолиты), F (флюорит, апатит, биотит)  
Малая роль Cl. Заметную роль играет  $\text{CO}_2$  (кайкритит, кальцит)  
Фосфор только в виде апатита

в пегматитах с содалитом, иногда его замещая, с микроклином, мурманитом, шизолитом  $\text{Na}(\text{CaMn}) \cdot \text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$  и цеолитами (патролитом), являющимися уже минералами гидротермальной стадии.

В минералого-геохимическом отношении с ловозерскими агнаитовыми пегматитами сходны пегматиты щелочного массива Илимауссак в Юго-Западной Гренландии, изученные Н. Уссингом (1911), К. Вегманом (1938 г.), О. Беггильдом (1953 г.) и в последние годы — Г. Серенсенем и В. И. Герасимовским (1969). Агнаитовые породы Гренландии значительно более древние, чем ловозерские; они формировались в такой последовательности: содалитовые фойяиты, науяиты и какортокиты и самыми поздними — дуэвриты. Из минералов, не встречающихся в ловозерских пегматитах, в Гренландии имеются: бритолит  $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca})_5\text{F}[(\text{Si}, \text{P})\text{O}_4]_3$ , науяказит  $\text{Na}_4\text{Fe}^{2+}\text{Al}_4\text{H}_4\text{Si}_8\text{O}_{27}$ , серенсенит  $\text{Na}_4\text{SnBe}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_4$ , игдлоит  $\text{NaNbO}_3$ .

В щелочных пегматитах Лангезундфьорда в Южной Норвегии встречаются редкоземельные боросиликаты: тритомит  $\text{Ca}_3(\text{La}, \text{Ce})_3\text{Zr}_3(\text{BO}_3)_3 \times (\text{Si}_3\text{O}_9)_2\text{F}_6$ , меланодерит  $\text{Na}_3\text{Ca}_{16} \times (\text{Y}, \text{La})_3(\text{Zr}, \text{Ce})_6(\text{BO}_3)_3(\text{SiO}_4)_{12} \times \text{F}_{12}$  и др.

Характерно, что если бор в гранитных пегматитах энергично связывает все железо в черный турмалин — шерл, то в агнаитовых системах бор связывает в силикаты не железо, а редкие земли.

Вторичные изменения минералов агнаитовых пегматитов в основном сводятся к уменьшению их щелочности (гидролизу и гидратации) и к силификации недосыщенных  $\text{SiO}_2$  минералов.

Нефелин в более высокотемпературные стадии замещается альбитом, канкринитом, а в гидротермальную стадию замещается цеолитами (шпреуштейнизация — замещение цеолитами, альбитом и опалом), преимущественно натролитом.

Эгирин в более высокотемператур-

ные стадии (магматически-пегматитовые) замещается арфведсонитом  $\text{Na}_3(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_4(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{Si}_5\text{O}_{22}[(\text{OH}) \times \text{F}]_2$ , а в более поздние стадии — биотитом, хлоритом и, наконец, селадонитом и нонтронитом. Эвдиалит  $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Fe})_6\text{Zr}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2(\text{OH}, \text{Cl})$  замещается (с потерей натрия) ловозеритом  $(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_6 n \times \text{H}_2\text{O}$ , при более глубоком разложении — катаплетом  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 n\text{H}_2\text{O}$ , если процесс сопровождается небольшой силификацией — образуется власовит  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{11}$ .

Под влиянием внедрения кислых флюидов, несущих с собой фтор, алюминий, возможно кремний, эвдиалит с сопутствующим нефелином и эгирином превращается в полевошпатовую породу с цирконом, флюоритом, иногда биотитом или магнетитом. Энигматит  $\text{Na}_2(\text{Fe}, \text{Mn})_6 \times \text{TiSi}_6\text{O}_{21}$  замещается астрофиллитом  $(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca})(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_4 \times (\text{Ti}, \text{Zr})\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot (\text{OH}, \text{F})_2$ . Рамзаит  $\text{Na}_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)\text{O}_3$  в гидротермальную стадию замещается виноградовитом  $\text{Na}_5^+\text{Ti}_4\text{Al}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3(\text{OH})_6$  в ассоциации с натролитом и анальцимом.

## 11. ГАББРО-ПЕГМАТИТЫ

В отличие от гранитных и нефелин-сиенитовых пегматитов, характеризующихся большим числом присутствующих в них минералов, габброидные пегматиты значительно беднее минералами, в частности редкоземельными. Они состоят из платиоклаза (лабрадор № 60—50), реже более кислого (№ 45—38), из роговой обманки, кристаллы которой достигают десятков сантиметров, иногда гиперстена (*fs* до 33) или диаллага, или авгита, в небольших количествах присутствует, как правило, оливин, иногда в ощутимых количествах

хлорапатит (содержащий в качестве примеси преимущественно иттриевые редкие земли), магнетит и сфен или ильменит. Встречаются пегматиты, содержащие биотит. Биотит в габброидных пегматитах существенно магнезиальный, маложелезистый, но содержащий иногда несколько повышенное количество окисного железа, относительно обогащенный кремнекислотой (на несколько процентов) и соответственно обедненный глиноземом.

В пегматитах Мончегорского plutона Р. В. Карпов (1959) отмечает следующие сульфиды: пирротин, халькопирит, пентландит. Карпов приводит характерные признаки для отнесения исследованных жил, линз, шпир и гнезд к пегматитам:

1) крупнозернистое и неравномернозернистое сложение; наличие закономерных сростаний минералов; повышенное содержание подвижных и летучих компонентов;

2) обогащенность акцессорными минералами; сходство составляющих минералов с материнской вмещающей породой;

3) значительная роль метасоматических процессов в минералообразовании, зональное строение.

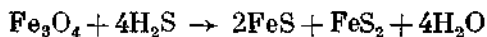
Постпегматитовые процессы, вместо характерных для гранитов альбитизации или грейзенизации, для габброидных пегматитов характеризуются эпидотизацией, хлоритизацией, озмеевикованием и образованием позднего кальцита в зависимости от первичного состава пегматита и состава постпегматических летучих компонентов, иногда — скаполитизация.

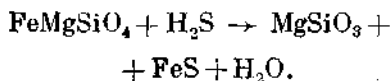
Остаточный расплав, образовавший габброидные пегматиты, как и гранитные и нефелин-сиенитовые, характеризовался повышенным содержанием  $H_2O$ . Подобно нефелино-

вым сиенитам он обогащен фосфатными и хлоридными соединениями, видимо углекислотой, а в отдельных случаях присутствуют сернистые соединения.

В отличие от материнских вмещающих пород пегматиты основной магмы обогащаются  $SiO_2$ ,  $FeO$  и щелочами и поэтому не содержат или почти не содержат оливина. Во вмещающих породах вместо бронзита развивается более богатый  $FeO$  гиперстен; вместо диопсида — диаллаг или авгит. Летучие компоненты способствуют образованию роговой обманки;  $K_2O$ , накапливаясь в остаточном расплаве, идет либо на образование калиевого полевого шпата, либо на образование биотита, одним из компонентов которого является  $H_2O$ . Плагноклаз становится менее известковистым, более кислым, изменяя свой номер от 80—75 во вмещающих породах до 60—50 и даже до 45 и 38 в габброидных пегматитах, т. е. плагноклаз в габброидных пегматитах представлен лабрадором или даже андезином.

Апатит встречается иногда в виде крупных зерен, чаще всего это хлор-apatит. Хлор содержится также в маршалитовой «молекуле»  $NaAlSi_3O_8 \times NaCl$  скаполита, замещающего плагноклаз. Железо накапливается в зависимости от степени окисленности, часто попутно с фосфором в виде магнетита. Наряду с образованием заметных количеств титаномагнетита или ильменита часто образуется ассоциация магнетит + сфен. На формы нахождения железа оказывает существенное влияние  $S^{2-}$ -ион ( $H_2S$ ,  $Na_2S$  или каких-либо других растворимых сульфидов), превращающий кислородные соединения железа в сульфидные, например:





В отличие от гранитных пегматов, богатых полезными ископаемыми, пегматиты основных пород, за исключением апатита, магнетита (или титаномагнетита) и железно-медно-никелевых сульфидов, каких-либо других полезных минералов не содержат. Они не несут в себе и заметного обогащения редкими элементами. Несколько повышено содержание ванадия (в титаномагнетитах, роговых обманках, биотите) и скандия (в моноклинных пироксенах, роговых обманках).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баранов В. И. и др. Справочник по радиометрии. М., Госгеолгиздат, 1947.
- Белянкин Д. С. Магматическая ликвидация — можно ли верить в нее и какие мы имеем к тому основания? Изв. АН СССР, сер. геол., № 5, 1949.
- Бёрч Ф. Физика земной коры. В кн.: «Земная кора», М., Изд-во иностр. лит., 1957.
- Герасимовский В. И. Геохимия и минералогия нефелино-сиенитовых интрузий. «Геохимия», 1956, № 5.
- Герасимовский В. И. и др. Геохимия Ловозерского щелочного массива. М., изд-во «Наука», 1966.
- Герасимовский В. И. Геохимия Илhmaуссаакского щелочного массива. М., изд-во «Наука», 1969.
- Горшков Г. С. О глубине магматического очага Ключевского вулкана. Докл. АН СССР, т. 106, № 4, 1956.
- Есин О. А. О строении расплавленных силикатов. «Успехи химии», 1957, № 12.
- Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. М., изд-во «Металлургия», 1966.
- Заварицкий А. Н. Некоторые факты, которые надо учитывать при тектонических построениях. Изв. АН СССР, сер. геол., № 2, 1946.
- Йодер Г. С., Тилли К. Э. Происхождение базальтовых магм. М., изд-во «Мир», 1965.

Карпов Р. В. Пегматиты основных пород Мончегудры и связанное с ними сульфидное оруденение. «Геология рудных месторождений», 1959, № 5.

Кузнецов Ю. А. Главнейшие типы магматических формаций. М., изд-во «Недра», 1964.

Куплетский Б. М. Обзор современных взглядов на происхождение гранитов. Изв. АН СССР, сер. геол., № 3, 1942.

Левинсон - Лессинг Ф. Ю. Петрография. Л., НХТИ, 1925.

Левинсон - Лессинг Ф. Ю. Проблема генезиса магматических пород и пути к ее разрешению. Л., изд. АН СССР, 1934.

Леммлейн Г. Г. Последовательность выделения силикатов из магматического расплава и энергии их кристаллических решеток. Докл. АН СССР, № 1, 1936.

Любимова Е. А. и др. Определение поверхностного теплового потока в Старой Магесте. Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 12, 1960.

Менерт К. Р. Новое о проблеме гранитов. М., Изд-во иностр. лит., 1963.

Мусатов Д. И. Проблема магмообразования и глубинные разломы. В кн.: «Тектоника, магматизм и закономерности размещения рудных месторождений». М., изд-во Наука, 1964.

Пэк А. В. Титаномагнетитовые месторождения Урала. Вып. 2. М. — Л., изд. АН СССР, 1936.

Рябчиков И. Д., Когарко Л. Н. Влияние замены анионов на кислотность магматического расплава. «Геохимия», 1963, № 3.

Соболев И. Д. Общий обзор интрузивного гранитного магматизма Урала. 2-ое Уральское петрографическое совещание. Тезисы докл., вып. IV. Свердловск, 1966.

Таусон Л. В. Об энергии решеток силикатов. Докл. АН СССР, 67, № 4, 1949.

Темкин М. Смеси расплавленных солей как ионные растворы. «Ж. физ. хим.», 20, 1946, № 1.

Ферсман А. Е. Пегматиты. 3-е изд. М., изд-во АН СССР, 1940.

Ферштатер Г. В. Структура и состав гранитов Южного и Среднего Урала как показатели условий их образования. 2-ое Уральское петрографическое совещание. Тезисы докл., вып. IV. Свердловск, 1966.

Шейнманн Ю. М. Поверхность Мохоровичича: глубины зарождения магм

и размещение ультрабазитов. «Советская геология», 1961, № 8.

Шейнман Ю. М. Возможные связи магм со строением внешних оболочек Земли. В кн.: «Химия земной коры», т. 2. М., изд-во «Наука», 1964.

Bowen N. L. Phase equilibria bearing on the origin and differentiation of alkaline rocks. Amer. J. Sci., 243A, 75—89, 1945.

Bowen N. L., Greig J. W. The system  $Al_2O_3-SiO_2$ . J. Amer. Ceram. Soc., 7 (4), 238—254, 1924.

Du Toit A. Plumosite (corundum aphte) and titaniferous magnetite rocks from Natal, Transvaal. Trans. Geol. Soc. South Africa, 21, 1918.

Erdmändorfer O. H. Die Entwicklung und jetzige Stellung des Granitproblem. Heidelb. Petr. Min. Petr. 2, 334, 1950.

Ferguson J. B., Merwin H. E. The ternary system  $CaO-MgO-SiO_2$ . Amer. J. Sci., (4) 48, 1919.

Goguel J. Introduction à l'étude mécanique des déformations de l'écorce terrestre. Mem. Serv. Carte Geol. de France, 1948.

Goldschmidt V. M. Elemente und Minerale pegmatitischer Gesteine. Nachr. Ges. Wissensch. Göttingen Math. Phys. Kl., 1930.

Grasselly G. An attempt to characterize the stability relations of tetrahedral oxyanions by their complex anionic potentials. Neues Jahrb. Miner. Abh. 94, 1075, 1960.

Greig J. W. Immiscibility in silicate melts. Amer. J. Sci., (5) 13, 1—14, 133—154, 1927.

Kranck E. H. On turjaite, and the ijolite stem of Turja, Kola. Fennia, 1929, N 5.

Kunitz W. Die Mischungsreihen in der TurmalinGruppe und die genetischen Beziehungen zwischen Turmalinen und Glimmern. Chem. d. Erde, 4, 208—257, 1929.

Lugeon M. Sur l'origine du granite. Comptes Rendus 190, 1096—1099, 1930.

Machatschki F. Kristallchemie der Silikate. Geol. Fören. Förh. 54 447—470, 1932.

Mason B. Principles of Geochemistry. III Edit., N. Y., 1966. (русский перевод: Б. Мейсон. Основы геохимии М., изд-во «Недра», 1971).

Osborn E. F. Reactions series for subalkaline igneous rocks based on different oxygen pressure conditions. Amer. Miner., 47, 211—226, 1962.

Osborn E. F. Role of oxygen pressure in the crystallization and differentiation of basaltic magma. Amer. J., Sci., 257, 609—647, 1959.

Patterson C. Age of meteorites and the Earth. Geochim. et Cosmochim. Acta, 10, N 4, 1956.

Ramberg H. Chemical bonds and distribution of cations in silicates. J. Geol. 60, N 4, 1952.

Rankin G. A., Wright F. E. The system  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ . Amer. J. Sci., (4), 39, 1—79, 1915.

Rankin G. A., Merwin H. E. The ternary system  $SiO_2-Al_2O_3-MgO$ . Amer. J. Sci., (4) 45, 301—332, 1918.

Sørensen H. On the apgaitic rocks. Intern. Geol. Congress XXI Session, Norden 1960, part 13, 319—327.

Urey H. C. The planets, their origin and development. Yale Univers. Press, New Haven, 1952.

Ussing N. V. Geology on the country around Julianehaab Greenland. Meddel. om Greenland 38, 1—344, 1911.

## Глава VII

### ГЕОХИМИЯ ПОСТМАГМАТИЧЕСКОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

#### 1. ФОРМЫ ПЕРЕНОСА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ И УСЛОВИЯ ИХ ОТЛОЖЕНИЯ

Для того чтобы ясно себе представить, как протекал тот или иной геохимический процесс, какие при этом

происходили химические реакции, необходимо знать, в какой фазе (жидкой, газообразной) происходил перенос того или иного химического элемента и в форме каких соединений.

Известно, что в водных растворах все солеобразные соединения при-

существуют в виде катионов и анионов, что освобождает нас, казалось бы, от необходимости при рассмотрении катиона указывать на состав аниона, или наоборот. Но тем не менее, принимая ионную форму переноса, мы не можем отказаться от их совместного рассмотрения.

Возьмем для примера барий. В хлоридных растворах (например, в глубинных хлоркальциевых водах, связанных с битуминозными породами) концентрация бария может быть значительной, и он может осаждаться и карбонатным и сульфатным анионами.

Если тот же барий присутствует в бикарбонатном растворе, то он не будет осаждаться карбонатными ионами, но может осадиться сульфатным анионом.

Наконец, в сульфатных растворах, из которых происходит осаждение барита, барий может присутствовать только в весьма низких концентрациях ( $1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л при  $25^\circ \text{C}$ ). От незначительного прибавления  $\text{SO}_4^{2-}$ -иона  $\text{BaSO}_4$  осаждаться не будет, но при существенном повышении концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  по закону произведения растворимости выделится некоторое количество  $\text{BaSO}_4$ . Поэтому, несмотря на присутствие солей в водных растворах в виде ионов, полезно все-таки изображать состав соли в молекулярном виде, т. е. указывать не только катион, но и анион, с которым бы он сочетался при кристаллизации.

Все многообразие случаев переноса химических элементов и отложения их в виде минералов, как при заполнении открытых трещин, так и при метасоматозе, может быть подразделено на две группы:

1) процессы отложения вещества, не являющиеся результатом химических реакций, связанные с нормаль-

ной кристаллизацией находящихся в растворе веществ; состав выделившегося вещества соответствует составу растворенного;

2) процессы отложения вещества, которые происходят в результате химических реакций; состав образующихся при этом соединений не соответствует составу вещества, присутствовавшего в растворе, но при этом образуются новые химические соединения.

В природе преобладают процессы отложения вещества, происходящие в результате химических реакций. При этом изменение вмещающих пород бывает более интенсивным, чем в случае безреакционного отложения.

Примерами безреакционного отложения могут быть: растворение и переотложение галита, гипса, барита, иногда флюорита. Растворяясь, эти минералы переходят в раствор в виде соответствующих катиона и аниона и при достижении насыщения раствора снова соединяются в кристаллическую решетку без участия каких-либо химических реакций. Но уже прожилки кальцита в известняках и особенно друзы его кристаллов в карстовых полостях вряд ли могут быть объяснены аналогичной перекристаллизацией, потому что в данном случае более вероятно химическая реакция образования и разложения бикарбоната

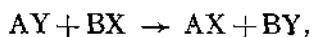


протекающая сначала в одном, а затем — при повышении температуры, испарении раствора и при понижении парциального давления  $\text{CO}_2$  — в обратном направлении.

С известным допущением (что при этом не образуется гидратных форм  $\text{SiO}_2$ ) можно принять переотложение кварца перегретыми водными рас-



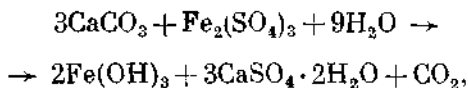
творами, как показали опыты Н. И. Хитарова, а в США — Мори и Хессельгессера. Сюда же может быть отнесен и перенос галогенидов и некоторых легко возгоняемых сульфидов (типа  $As_2S_3$  или даже  $MoS_2$ ), осуществляемый в газовой фазе. Значительно шире распространены в природе процессы минералообразования в результате химических реакций. Так, если в тесном парагенезисе встречаются минералы  $AX$  и  $BV$ , где  $A, B$  — катионы, а  $X, Y$  — анионы, то во многих случаях  $AY$  и  $BX$  могут быть возможными формами переноса:



например:

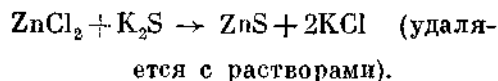


Но бывают и более сложные случаи, например



когда приходится учитывать удалившиеся из реакции продукты (в данном случае  $CO_2$ ), причем свободная гидроокись кальция, немедленно поглотив  $CO_2$  из атмосферы, превратилась бы в  $CaCO_3$ , а трехвалентное железо является очень слабым основанием и поэтому карбонатов не образует. Таким образом, кроме наблюдаемого парагенезиса гипса и лимонита (продуктов реакции), мы можем судить и о тех соединениях, из которых они произошли, зная их химические свойства. В частности, при изучении процессов отложения сульфидных минералов приходится учитывать те растворимые щелочные соли, которые удаляются при выпадении в осадок сульфидов и в лучшем случае доказать их присутствие в

ушедших растворах можно по составу газовой-жидких включений в кварце и некоторых других минералах:

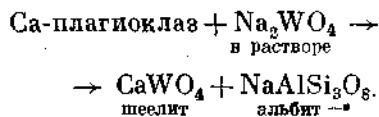


Итак, критериями, позволяющими определить формы переноса, служат:

- 1) химический состав минералов наблюдаемой парагенетической ассоциации;
- 2) характер и интенсивность изменения вмещающих пород;
- 3) состав газовой-жидких включений в минералах рассматриваемого парагенезиса;
- 4) физико-химические свойства соединения, в форме которого предполагается перенос рассматриваемого элемента, которые должны соответствовать реальности нахождения именно такого соединения в физико-химических условиях рудоотлагающей среды.

Рассмотрим эти критерии более подробно.

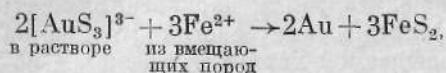
1. Химический состав сосуществующих минералов часто указывает на их предысторию. Так, О. В. Брызгалин на примере парагенезиса шеелита и альбита убедительно показал и подтвердил экспериментами, что этот парагенезис является следствием реакции



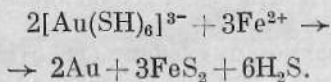
Присутствие повышенных концентраций фтора в ореолах оловорудных месторождений с учетом характера изменения вмещающих пород дало основание В. Л. Барсукову говорить о переносе олова в виде соединения  $Na_2Sn(F, OH)_6$ , при гидролизе кото-

рого образуются касситерит и фтор-содержащие минералы.

Пиритизация вмещающих пород, содержащих золото-кварцевые жилы, хотя в основном зависит от присутствия в гидротермальных растворах  $\text{HS}^-$  и  $\text{S}^{2-}$ -ионов, но также может свидетельствовать об имевшей место реакции



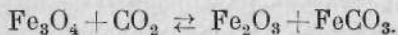
или, учитывая, что в присутствии избытка  $\text{H}_2\text{S}$  могут существовать  $\text{Au}(\text{SH})_4^-$  или  $\text{Au}(\text{SH})_6^{3-}$ -анионы, ее можно написать так:



Парагенезис берилла с альбитом и флюоритом послужил основанием для предположения о привносе бериллия в растворе в форме комплексного соединения  $\text{Na}_3\text{BeF}_4$  (Беус, 1958) при взаимодействии его с кальций-содержащими силикатными минералами.

Парагенезис вольфрамитов с топазом, мусковитом и кварцем, вероятно, является следствием реакции соединения типа  $\text{K}_2[\text{WO}_2\text{F}_4]$  (как показали исследования О. В. Брызгалина) с биотитовым гранитом (Mg из биотита выносятся).

Если вместо весьма устойчивого магнетита наблюдается парагенезис сидерита с гематитом, то это можно объяснить очень высоким парциальным давлением  $\text{CO}_2$ , которое обусловило реакцию



2. Характер и интенсивность изменения вмещающих пород. Очень важны процессы преобразования минералов, указывающие на щелочной или кислотный характер среды (сери-

цитизация или карбонатизация — в случае щелочных растворов и каолинизация или пиррофиллитизация, реже алунитизация — в случае кислых), на окислительные (мартитизация магнетита) или восстановительные (мушкетовитизация гематита) условия.

Высокое содержание в растворах  $\text{CO}_2$  вызывает образование кальцита или доломита, высокое содержание  $\text{H}_2\text{S}$  приводит к «осветлению» пород — разрушению темноокрашенных железистых минералов с выносом из них железа в виде пирита. Фтор-ионы ( $\text{HF}$  или  $\text{KF}$ ) вызывают в одних случаях флюоритизацию, в других — образование фторсодержащих слюд и, наконец, при более высокой температуре и при высоких содержаниях фтора происходит образование топаза.

Для изучения форм переноса химических элементов небезразлично, были ли растворы существенно натриевые или калиевые. В первом случае происходит альбитизация, при более низких температурах — цеолитизация, во втором случае — серицитизация или адуляризация (последнее — реже). В одних случаях наблюдается альбитизация микроклина, в других микроклинизация плагиоклаза.

Под влиянием растворов  $\text{H}[\text{BF}_3(\text{OH})]$  или более сложного соединения \*  $[\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_4\text{OH}]^{2-}$  при более высоких температурах происходит турмалинизация.  $\text{HVO}_2$  в богатых кальцием породах обуславливает даболитизацию. Чем выше температура, тем интенсивнее изменение вмещающих пород. Одновременно указателем температуры служит тот или

\* Именно в виде такого соединения, по данным исследований Г. А. Курильчиковой, переносится бор.

иной парагенезис минералов. В частности, при низких температурах происходят лимонитизация, каолинизация и отложение халцедона.

Ширина околорудного ореола далеко не всегда может быть индикатором высокотемпературного процесса, потому что в данном случае очень большую роль играют степень пористости и трещиноватость горных пород, степень агрессивности растворов данного состава и продолжительность их воздействия на горные породы.

Хорошими индикаторами химического состава растворов могут служить новообразованные минералы переменного состава, такие, как хлориты, эпидот, слюды и т. д.

3. Состав газовой-жидких включений в минералах рассматриваемого парагенезиса. Это наиболее достоверный признак для выяснения состава рудоотлагающего раствора. В последнее время исследователями при выщипывании кристаллов из гидротермальных растворов определенного состава были получены искусственные кристаллы, содержавшие газовой-жидкие включения, состав которых оказался почти идентичным составу первоначального раствора. Анализ таких включений, учитывая их весьма малый объем, представляет собой большие технические и методические трудности. При анализе важно использовать первичные включения, образующиеся в процессе роста кристалла, а не вторичные, образующиеся при залечивании трещин в кристалле и характеризующие собой уже не первоначальный раствор. Кроме того, восстанавливая состав первоначального раствора, необходимо учитывать состав труднорастворимых минералов (кварца, флюорита и т. д.), которые отложились на стенках «пузырьков», но которые в перегретых растворах находились в растворен-

ном состоянии. Состав растворов изучался многими исследователями. В зависимости от температуры образования минералов концентрация солей в них сильно изменяется. Во включениях горного хрусталя часто присутствуют «минералы-узники» — кубы галита. Растворимость NaCl по отношению к данному объему при температурах образования горного хрусталя оказалась около 50%. (Напомним, что растворимость NaCl в 100 г раствора при 20° С составляет 26,39 г, а при 100° С 28,15 г). В анализах обнаружены повышенные содержания фтора. В газовой-жидких включениях из минералов, образовавшихся при более низких температурах, концентрация солей резко уменьшается, уменьшается содержание хлоридов, и растворы приобретают бикарбонатно-хлоридно-натриевый состав, часто с заметным содержанием кальция [(Ходаковский, 1965)].

Согласно устному сообщению Т. М. Суцевской, в газовой-жидких включениях гидротермальных минералов с убыванием концентрации возрастает роль  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$ .

Знание химического состава рудообразующего раствора очень сильно ограничивает предположения о возможных формах переноса химических элементов и приближает к реальной действительности.

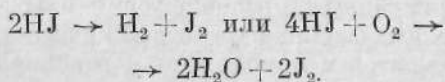
4. Реальные соединения, существование которых ограничено составом рудообразующего раствора и типом изменения вмещающих пород.

1) Химические элементы, образующие 8-электронные катионы (литофильные элементы), обладающие большими размерами ( $> 0,8 \text{ \AA}$ ) и малыми зарядами (одно- и двухвалентные), переносятся в расплавах и растворах в виде элементарных ионов, например:  $\text{Cs}^{1+}$ ,  $\text{Rb}^{1+}$ ,  $\text{K}^{1+}$ ,  $\text{Na}^{1+}$ .

Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>. При высоких температурах вулканов может происходить возгон галогенидов — газовый перенос молекул NaCl, KCl и т. д.

2. Галоиды могут переноситься в растворах в виде элементарных анионов F<sup>1-</sup>, Cl<sup>1-</sup>, Br<sup>1-</sup>, J<sup>1-</sup>, причем их миграционная способность очень различна хотя бы потому, что F<sup>-</sup> с солями щелочно-земельных элементов, Rb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> образует труднорастворимые соединения, в частности CaF<sub>2</sub>, но зато фтор является несравненно более сильным комплексообразователем, чем его аналоги (достаточно вспомнить такие минералы, как криолит, криолитионит, авогадрит и др.).

Если в газообразных продуктах вулканов всегда присутствует HCl, за счет высокотемпературного гидролиза таких соединений, как FeCl<sub>3</sub>, отчасти даже CaCl<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub>, то HF гораздо более реакционноспособна и в присутствии кремневых, борных и других соединений образует SiF<sub>4</sub> и BF<sub>3</sub> или, вероятнее, их соединения с HF в виде кислот H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и HBF<sub>4</sub>, которые, гидролизуясь, отдают свой фтор кальцию, щелочным и другим металлам. Свободные HBr и особенно HI легко разлагаются с освобождением галоида:



С высоковалентными элементами HCl и особенно HF образуют иногда достаточно прочные комплексные соединения гьератит K<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>], малладрит Na<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>], нейборит Na[MgF<sub>3</sub>], веберит Na<sub>2</sub>(MgF)AlF<sub>6</sub>, а из хлоридов — эритросидерит K<sub>2</sub>FeCl<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O, митчерлихит K<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, псевдокотунит K<sub>2</sub>PbCl<sub>4</sub> и др.

Есть много оснований предполагать высокотемпературный перенос олова в виде [Sn(F, OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-аниона

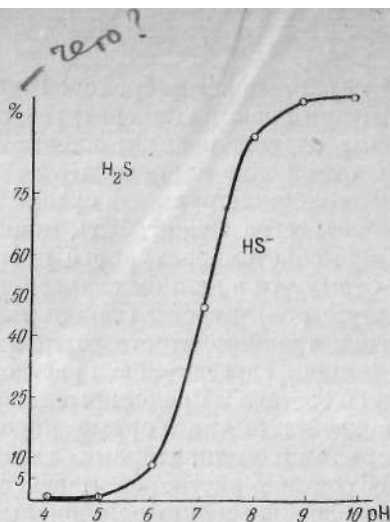


Рис. 34. Соотношение между HS<sup>-</sup> и H<sub>2</sub>S в зависимости от pH

(Барсуков, 1953), бериллия в виде BeF<sub>4</sub><sup>2-</sup>-аниона; Ti, Zr, Nb, Ta и др. в виде анионов TiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, NbF<sub>7</sub><sup>2-</sup>, TaF<sub>7</sub><sup>2-</sup> или [NbOF<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>, [WO<sub>3</sub>F<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> и [TiOF<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Изучение природных галогенидов отчетливо показано (Щербина, 1963), что все элементы периодической системы делятся на встречающиеся в природе преимущественно в виде хлоридов (диагональное поле периодической системы в центре с 8-й группой) и встречающиеся преимущественно в виде фтористых соединений (дальше от нее расположенные).

Поскольку размер атома хлора больше, чем фтора, хлориды обладают большей летучестью (см. рис. 5).

3) Сера транспортируется:

а) в виде газообразного H<sub>2</sub>S или его водных растворов, в виде HS<sup>-</sup> или S<sup>2-</sup>-ионов (в случае щелочной среды). Смещение равновесия в зависимости от pH, выражающееся реакцией HS<sup>-</sup> + OH<sup>-</sup> ⇌ S<sup>2-</sup> + H<sub>2</sub>O, показано на рис. 34;

б) в элементарном состоянии, в частности в эндогенных процессах в виде молекул газообразной

серы, в результате термической диссоциации  $2\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S}_2 + 2\text{H}_2$ . Кривая диссоциации  $\text{H}_2\text{S}$  в зависимости от температуры (по ординате отложен  $\lg K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{S}_2}}{P_{\text{H}_2\text{S}}^2}$  дана на рис. 35. В частности, при  $600^\circ\text{C}$

$$K_p = \frac{[\text{H}_2]^2 [\text{S}_2]}{(\text{H}_2\text{S})^2} = 10^{5,7}.$$

Свободная сера может также образоваться в результате термической диссоциации пирита:  $2\text{FeS}_2 \rightleftharpoons 2\text{FeS} + \text{S}_2$ ; ковеллина  $4\text{CuS} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{S} + \text{S}_2$ ; энаргита  $2\text{Cu}_3\text{AsS}_4 \rightleftharpoons \text{S}_2 + 2\text{Cu}_3\text{AsS}_3$  и др.;

в) в гидротермальных растворах, кроме выше упомянутых  $\text{HS}^-$  и  $\text{S}^{2-}$ -анионов, сера может транспортироваться и в сульфаноанионной форме в виде  $\text{AsS}_2^{1-}$ ,  $\text{AsS}_3^{2-}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}$ ,  $\text{AsS}_4^{3-}$ ,  $\text{SnS}_3^{2-}$ ,  $\text{MoS}_4^{2-}$ ,  $\text{GeS}_6^{2-}$ ,  $\text{AuS}_3^{3-}$ ,  $\text{HgS}_2^{2-}$  и других анионов, щелочные соли которых являются хорошо растворимыми соединениями, а строение и состав самих анионов зависят от pH среды, концентрации  $\text{HS}^{1-}$  и  $\text{S}^{2-}$ -ионов и между собою они в свою очередь связаны реакциями обратимых равновесий типа:



Кроме того, в зависимости от pH среды в растворе (в частности для олова) имеет место реакция:



г) в виде сульфатного аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  сера переносится преимущественно в зоне окисления, но существование позеана  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na} \cdot \text{AlSiO}_4$ , гаюина  $\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{NaAlSiO}_4$ , эндогенного барита и других свидетельствует о том, что и в эндогенных условиях при высоких температурах  $\text{SO}_4^{2-}$ -ион устойчив. При

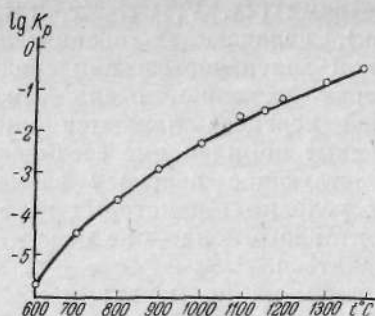
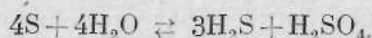


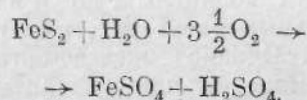
Рис. 35. Кривая диссоциации сероводорода

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{S}_2}}{P_{\text{H}_2\text{S}}^2}$$

высоких температурах и давлениях осуществляется обратимая реакция:



В зоне окисления широко распространена реакция



которая протекает относительно медленно и стадийно, и промежуточными недолго существующими продуктами ее, как показали исследования И. И. Гинзбурга и его сотрудников, являются  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и полисульфатные анионы;

д) наконец, для полноты картины форм переноса серы, нельзя забывать о присутствующих в нефтях сернистых соединениях (тиофен  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ , меркаптаны  $\text{C}_m\text{H}_n\text{SH}$ , сульфокислоты и т. д.), а также о сере, входящей в состав белков живых организмов.

4) Для очень многих элементов, особенно для халькофильных (Cu, Sn, As и других) и «переходных» с достраивающимися электронными

оболочками (Ti, V, Cr, Zr, TR, U и др.), обладающих сравнительно высокой валентностью при средних размерах их иона, очень важной формой переноса являются многочисленные комплексные соединения, способствующие переносу элемента в тех условиях, в которых перенос элементарного иона — не может осуществляться.

Поясним на примерах:

а) соединения  $Fe^{3+}$  начинают гидролизываться уже при pH около 2,5, в менее кислых и слабощелочных растворах железо неподвижно. Однако в присутствии органических кислот, встречающихся в почвах, таких, как щавелевая  $(COOH)_2$ , янтарная  $C_2H_4(COOH)_2$ , молочная  $C_2H_4(OH)(COOH)$  и др., железо легко образует комплексные соединения, входя в состав комплексного аниона, например,  $[Fe^{3+} \cdot (C_2O_4)_3]^{3-}$ , который устойчив не только в слабокислых, но и в почти нейтральных растворах, при pH до 6,46. Однако железо-органические комплексы под действием солнечных лучей и кислорода воздуха подвергаются медленному фотохимическому разложению с разрушением комплексного аниона и выпадением в осадок гидроокиси железа (бурые железняки);

б) медные соли начинают гидролизываться при  $pH \geq 5,5-6$ . Если же медь образует фосфатно-карбонатный комплексный анион, то, как показали экспериментальные исследования (Щербина, Игнатова, 1955), даже при pH 10,51 в темно-голубом растворе содержание  $Cu^{2+}$  было 1,1326 г/л. Из этих растворов удалось получить темно-голубой осадок, соответствующий составу азурита  $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ , который в дальнейшем при гидролизе переходит в бледно-зеленый карбонат

$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ , соответствующий составу малахита. Следует отметить, что даже при усиленном пропускании  $CO_2$  в раствор со взмученным осадком малахитового состава он в азурит не переходит;

в) гидролиз 0,1n-раствора  $UO_2SO_4$  начинается уже при  $pH \geq 4,25$ ; сначала выпадают основные сульфаты урана, отвечающие составу дипейта  $(UO_2)_2SO_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$  и уранопилита  $(UO_2)_6(SO_4)(OH)_{10} \cdot 12H_2O$ , а в дальнейшем образуются гидроокиси — скупит, беккерелит и др. Однако, взаимодействуя с растворами карбонатов щелочей, образуется комплексный анион  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ , в виде которого уран может переноситься в слабощелочной среде (до pH 10,9) и не осаждаться известняком, поскольку в этом анионе уран уже связан с  $CO_3^{2-}$ -группой;

г) перенос серебра, образующего труднорастворимые галогениды, может в щелочно-хлоридных растворах осуществляться в виде аниона  $AgCl_2^-$ . Константа нестойкости этого комплексного аниона равна:

$$K = \frac{[Ag^{1+}][Cl^{1-}]}{[AgCl_2^-]} = 2,3 \cdot 10^{-6};$$

д) перенос вольфрама низкотемпературными водными растворами с отложением ферберита  $FeWO_4$  в ассоциации с халцедоном, К. И. Чичинадзе (1945) объяснил образованием известного в неорганической химии комплексного аниона состава  $[Si(W_3O_{10})_4]^{4-}$ ;

е) перенос олова может осуществляться в виде вышеупомянутого аниона  $[Sn(F,OH)_6]^{2-}$ , в котором соотношение между F и OH определяется величиной pH, и который устойчив не только в кислых, но и в щелочных растворах; в виде тиосолей (анионы  $SnS_3^{2-}$  или

$\text{Sn}(\text{SH})_6^{2-}$  и  $\text{SnS}_4^{4-}$ ), а также «полиядерных» анионов  $[\text{Sb}_2\text{Sn}_3\text{S}_{14}]^{10-}$  и  $[\text{Sb}_2\text{Sn}_4\text{S}_{14}]^{6-}$ , труднорастворимые свинцовые соли которых известны в природе в виде минералов франкеита и цилиндрита.

Каковы же условия отложения минералов из этих растворов для безреакционного переноса (перееотложение  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaSO}_4$  и т. д.)?

1. Изменение растворимости с температурой.

2. Потеря растворимости (в результате испарения, взаимодействия с минералами вмещающих пород и т. д.).

При отложении минералов в результате химических реакций происходят следующие процессы.

1. Гидролиз (например,  $2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$ ).

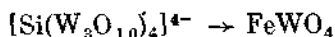
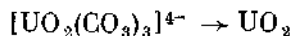
2. Осаждение катионов анионами (или наоборот) с образованием труднорастворимых соединений (например,  $\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} + \text{F}^- \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  или  $\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{ZnS}$  и т. д.).

3. Отложение карбонатов в результате разложения бикарбонатов  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  или карбонатных комплексов: при реакции  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-} \rightarrow \text{UO}_3 + \text{CO}_2$  происходит также раскисление  $\text{UO}_3$  до  $\text{UO}_2$  под действием восстановителей.

4. Окислительно-восстановительные реакции, с которыми часто бывает связан гидролиз более окисленной формы, например при переходе легко растворимых солей  $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  происходит их гидролиз с образованием гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или бурого железняка, а для марганца — пиролюзита  $\text{MnO}_2$  или вада  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , для кобальта — стениерита  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . Однако для ряда элементов их осадителями являются не окислительные, а восстановительные процессы; например, соединения уранила  $\text{UO}_2^{2+}$  (многие из которых хорошо раство-

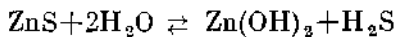
римы) в результате восстановления переходят в более труднорастворимые и гидролизующиеся уже при pH 1,7 соединения четырехвалентного урана (урановые черны, или настуран) состава  $\text{UO}_2$ . В результате восстановительных процессов концентрируются, выпадая в осадок  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{ReS}_2$ ,  $\text{GeO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  и самородные Ag и Au.

5. Разрушение легко растворимых комплексных соединений с выпадением в осадок простых окислов или сульфидов, например:

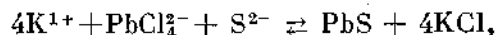


6. Минералообразование, основанное на разложении вследствие смещения физико-химического равновесия, связанного с изменением температуры и давления.

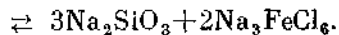
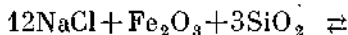
Сюда относится высокотемпературный гидролиз некоторых сульфидов



или



или случай более сложной реакции:



## 2. ГЕОХИМИЯ

### ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРОЦЕССА

Если по исследованиям Мори (1931) и многих других, изучавших геохимию гидротермального процесса, содержание воды в магме составляет 5% (некоторые указывают и более высокое содержание),

то в закристаллизовавшихся горных породах оно часто не превышает 1%, т. е. при застывании магматических горных пород в ходе магматической кристаллизации летучие (вода и углекислота) накапливались в отжиравшемся магматическом остатке. В той геологической обстановке, где не могли образоваться пегматиты, происходило отщепление газовой флюидов, из которых отложились гидротермальные жилы. Целый ряд веществ, как показали экспериментальные исследования Н. И. Хитарова, растворяясь в воде, способен значительно повысить ее кристаллическую точку с 370 до 450° С и более. Экспериментаторы доказали ограниченную применимость расчетных данных по увеличению растворимости с повышением температуры, потому что выше 300° С растворимость многих веществ, и в частности сульфидов, резко возрастает. Это может быть объяснено изменением структуры воды — переходом ее в другие модификации, обладающие большей растворяющей способностью. Кроме того, необходимо считаться и с гидролизующей способностью воды при высоких температурах (Кордес, 1935), с ролью сильных электролитов, могущих участвовать в обратимых обменных реакциях типа:  $PbS + 4KCl \rightleftharpoons K_2PbCl_4 + K_2S$  (при нормальных и невысоких температурах, резко сдвинутых влево), и, наконец, с явлениями комплексобразования. Последнее осуществляется не для всех элементов и не при всяких условиях.

Находящиеся под давлением в сотни или первые тысячи атмосфер перегретые водные растворы (флюиды), зажатые среди закристаллизовавшихся горных пород, ищут выхода. Тектонические процессы спо-

собствуют образованию трещин в горных породах, по которым растворы имеют возможность проникать далеко от места их образования. Резкое снижение давления при раскрытии трещин и охлаждающее влияние их стенок вызывают пересыщение флюидов растворенными в них веществами, начинается усиленный процесс кристаллизации, обусловленный: 1) потерей растворителя в результате испарения при уменьшении давления; 2) потерей растворителя за счет химического взаимодействия с минералами вмещающих горных пород (например, серицитизация полевого шпата); 3) потерей  $CO_2$  и выпадением в осадок тех соединений, которые углекислотой поддерживаются в растворе (например, в свое время автору удалось осуществить реакцию:  $Na_6 \cdot [U(CO_3)_5] \rightarrow UO_2 + 3Na_2CO_3 + 2CO_2$ ); 4) понижением температуры как за счет расширения объема флюида, так и за счет охлаждающего действия вмещающих пород; 5) химическим взаимодействием с минералами вмещающих пород, изменением в связи с этим pH и степени сульфидности растворов; 6) разрушением комплексных соединений; 7) коагуляцией образующихся при этом коллоидов.

Естественно, что для различных соединений граница пересыщения различна, и хотя состав растворов может значительно варьировать, соотношения растворенных веществ в большинстве случаев колеблются не безгранично, а в известных пределах, что обуславливает определенную последовательность кристаллизации, отмечаемую для сульфидных минералов чаще всего такой последовательности: пирит — халькопирит — теннантит — сфалерит — галенит — аргентит — сульфосоли



(бурнонит, буланжерит, пираргирит и многие другие) — арсениды кобальта и никеля и примерно в это же время, но при ином составе, самородные серебро и золото или селениды и теллуриды и, наконец, антимонит — киноварь — реальгар (иногда в сопровождения сульфосолей таллия). Такова хронологическая последовательность отложения сульфидных минералов от более высоких температур к более низким, от больших глубин к поверхности, т. е. от большей близости к магматическому очагу к большему удалению от него.

Эта последовательность легла в основу классического представления о гидротермальном сульфидном рудоотложении, разработанного Б. Котта в Германии в шестидесятые годы прошлого столетия, выдающимся чешским ученым Ф. Пошепным, И. Х. Л. Фогтом, В. Линдгреном и В. Эммонсом. Гидротермальный процесс изучали многие отечественные геологи — К. И. Богданович, В. А. Обручев, С. С. Смирнов (автор пульсационной теории рудоотложения), немецкие геологи — Г. Шнейдерхен, П. Рамдор.

Наряду с этими классическими представлениями о гидротермальном (сульфидном) рудообразовании возникли и другие представления. Так, Ф. Зандбергером в 1882—1885 гг. была развита гипотеза, известная под названием латерально-секреторной, состоящая в том, что пленочные воды, заключенные в трещинах горных пород, растворяя микропримеси тяжелых металлов, способны их отлагать в трещинах в виде рудных жил. Для этой цели Зандбергер один из первых исследовал микропримеси в породообразующих минералах и показал, что в оливине в малых количествах находятся никель,

кобальт и медь, в литиевых слюдах содержатся олово и висмут, в авгитах — свинец и цинк, в биотитах цинк, никель и другие металлы. Таким образом, Зандбергер предлагает искать источник оруденения не на глубине, а в тех вмещающих породах, в которых образуются месторождения. На смену предположения об остаточных перегретых рудоносных флюидах<sup>а</sup> пришли представления о метаморфогенных растворах, пользующиеся распространением и в наши дни и также геологически достаточно аргументированные. Карбонатно-сульфатно-хлоридные подземные воды верхних горизонтов на глубине сменяются хлоркальциевыми. В результате опусканий и прогибаний захороненные хлоридные растворы на глубине прогреваются, растворяющая способность их сильно возрастает, и они насыщаются заимствованными из горных пород рудными компонентами, превращаются в метаморфогенные, псевдогидротермальные растворы.

С резко противоположной точкой зрения на происхождение руд выступил Дж. Э. Сперр. Он в 1923 г. отказался от существовавших представлений о рудоносных растворах и предложил заменить их «магматическими остатками высокой концентрации», которые в определенные периоды инъекции открывают трещины воздействием рудной магмы, а последняя сразу в них и застывает. Гипотеза Сперра имеет очень немногочисленных последователей. В какой-то мере она может быть применима к некоторым месторождениям хромита, титаномагнетита и к мономинеральным сульфидным жилам пирротин - пентландит - кубанитового состава, залегающим в трапах и норитах.

Резко противоположны представления, связывающие оруденение с осадочными породами. В ГДР привлекли внимание многих геологов месторождения Мехерних и Беутен (исследовавшиеся М. М. Константиновым) отчетливо осадочного происхождения, а также месторождения медистых песчаников. Сообщение на II Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии о том, что 90% запасов урана капиталистических стран залегает в осадочных или осадочно-метаморфических породах побудило геологов рассматривать осадочные породы как источник рудного вещества. И хотя, безусловно, имеются рудные месторождения сульфидов меди и свинца осадочного происхождения, вряд ли можно считать металлоносным источником для всех элементов рудных месторождений только осадочные породы. Возражая против этой крайней точки зрения, В. И. Смирнов (1964) сторонникам этой концепции предложил следующие вопросы:

1. Почему только определенные по составу изверженные породы «возбуждают» рудный процесс?

2. Почему таким «возбудителем» не являются крупные массы основных пород, слабым «возбудителем» служат грандиозные батолиты гранитоидов, а наиболее интенсивным генератором месторождений служат малые интрузии?

3. Почему это возбуждение происходит после раскристаллизации и значительного остывания массивов изверженных пород?

4. Почему абсолютный возраст эндогенных месторождений ранних геологических циклов древнее абсолютного возраста аналогичных месторождений юных циклов?

5. Почему возникают постмагма-

тические месторождения различного металлического состава в одних и тех же толщах и, наоборот, формируются месторождения одного и того же металлического состава в различных толщах?

6. Почему постмагматические месторождения обычно многостадийны, иногда с резкой сменой состава металлов на последовательных стадиях их развития, разграниченных периодами трещинообразования?

В. И. Смирнов (1967) считает, что возможные источники оруденения могут быть разными в постмагматических гидротермальных месторождениях:

«1) ювенильными, связанными с подкоровой базальтовой магмой,

2) результатом ассимиляции, связанной с палингенной гранитной магмой земной коры,

3) следствием фильтрации, связанной с внемагматической циркуляцией рудообразующих растворов».

С представлением, что источники оруденения могут быть различными, можно полностью согласиться, потому что это подтверждается многими геологическими фактами. В то же время источник оруденения — это наиболее гипотетичное и труднодоказуемое в триаде: источник — перенос — отложение.

С большей уверенностью можно установить условия рудоотложения. Зная их, учитывая характер изменения вмещающих пород, парагенезис минералов и т. д., с большей или меньшей степенью вероятности на основе химических свойств элемента можно предположить, в виде каких соединений происходит его перенос. И только после этого можно предполагать, откуда происходило поступление рудного материала. В отдельных случаях эту задачу удается решать более или менее уверенно.

Так, для одной из рудных зон Центрального Казахстана прослеживается не только приуроченность оруденения к зоне глубинных разломов, но и в области их развития граница Мохоровичича геофизиками не обнаруживается (она как бы «размыта») — эти данные довольно ясно указывают на мантийный источник. Является ли повышенное содержание химического элемента благоприятным признаком нахождения месторождения? Здесь возможны четыре комбинации:

1) обычный случай — среднее для данной породы (или пониженное) содержание искомого металла и месторождений нет;

2) нормальный случай — повышенное содержание в породе искомого металла и месторождения имеются;

3) неблагоприятный — повышенное содержание в породе искомого металла, но месторождений нет;

4) благоприятный — пониженное содержание в породе искомого металла, но месторождения имеются.

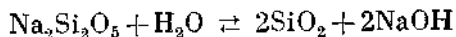
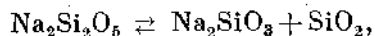
Все эти четыре случая реализуются в природе. В зависимости от геологической и физико-химической обстановки один из трех последних случаев может иметь место. Для магматических пород и связанных с ними месторождений очень многое зависит от характера и пути дифференциации роли летучих и постмагматических процессов, которым в большинстве случаев обязано оруденение. Очень большое значение имеет природа рудоносного раствора.

В 1940 г. между американскими учеными К. Н. Феннером и Л. К. Грейтоном развернулась оживленная дискуссия, привлекающая внимание советских и зарубежных геологов. Феннер придерживался точки

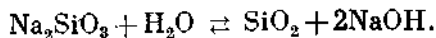
зрения, что перенос всех рудных металлов совершался в газообразном состоянии в виде сравнительно легколетучих хлоридов, растворенных во флюиде, обладающем кислой реакцией. Охлаждение этого флюида и его нейтрализация щелочами, кальцием и магнием вмещающих пород приводило к образованию руд. Феннер это обосновывал экспериментами и наблюдениями на грейзеновых месторождениях, содержащих такие «кислые» минералы, как топаз и др.

Л. К. Грейтон, напротив, считал, что накопление рудных металлов в магматическом остаточном расплаве происходило в виде легкоплавких эвтектик их сульфидов с сернистыми щелочами (это основывалось на опытах Фримена 1925 г.). Л. К. Грейтон допускал, что щелочной раствор может находиться в равновесии с кислым газом, и вместо «ощелачивания» кислого флюида к моменту рудоотложения рудный флюид первоначально был щелочным.

Нельзя возражать против того, что кварцево-карбонатные рудные жилы образовались из слабощелочных растворов (в противном случае  $\text{CaCO}_3$  растворился бы в минеральных кислотах), а само образование кварца может рассматриваться как результат гидролиза щелочных силикатов по одной из следующих обратимых реакций:

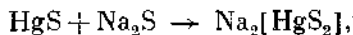
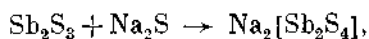
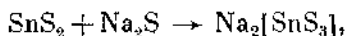


В сильнощелочных растворах эти равновесия смещаются влево.



В апреле 1952 г. на металлогенической конференции в Ленинграде во ВСЕГЕИ автор и независимо от него А. Г. Бетехтин, пришедший к этому другим путем, сделали сообщения о том, что рудоотложение происходит почти всегда из слабощелочного раствора, аргументируя это фактическими данными. Естественно, что первичная алунизация или пиррофилитизация свидетельствуют об отложении из кислого раствора, как это убедительно было показано В. П. Логиновым (1951) для Кабанского сульфидного месторождения на Урале. Можно привести также пример баритовых жил ( $\text{BaSO}_4$  может выделяться как из слабо- и умереннощелочных, так и из кислых растворов), содержащих такие минералы, как марказит, вюрцит и метациннабарит, которые, как показали исследования Аллена и Креншоу в 1912—1914 гг., выделяются из слабокислых растворов, тогда как из нейтральных или слабощелочных выделяются их обычные полиморфные варианты — шпирит, сфалерит, кивоварь.

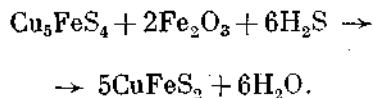
Рудоносные растворы, как правило, содержат избыток  $\text{HS}^-$  и  $\text{S}^{2-}$ -ионов (соотношения между которыми, как было показано выше, меняются в зависимости от pH среды; заметную роль  $\text{S}^{2-}$  начинает играть только при  $\text{pH} \geq 10$ ). Эти ионы способны не только удерживать в растворах многие металлы в виде их комплексных соединений:



но и взаимодействовать с железом, входящим в состав минералов вме-

щающих пород с образованием пирита и «осветлением» пород в зоне их гидротермального околорудного изменения. В тех случаях, когда эти процессы проходят достаточно далеко, концентрация  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{NaHS}$  соответственно уменьшается, и реакции образования легкорастворимых сульфосолей начинают протекать в обратном направлении — происходит последовательное выпадение соответствующих сульфидных минералов. Эта реакция также зависит от степени щелочности среды и, конечно, от той температуры, при которой происходит существенное обессеривание растворов.

Тем не менее в природе не каждое гидротермальное месторождение формируется в среде с избытком сульфидных ионов. В таких месторождениях вместо сульфидов железа и наряду с ними все большую и большую роль приобретают такие минералы, как магнетит, гематит, сидерит. Если бы было больше серы, вместо них образовались бы сульфиды железа. При еще большем недостатке серы происходит образование эндогенного борнита вместо обычного халькопирита:



Борнит образуется при недостатке сульфидных ионов (при наличии их и окисных соединений железа он немедленно перешел бы в халькопирит).

Существование в природе минералов низшей и высшей сульфидизации наглядно подтверждает наличие в природе двух процессов, происходящих с избытком или недостатком серы:

$\text{Cu}_2\text{S}$  халькозин  
 $\text{FeS}$  тронит (и пирротин)  
 $\text{NiS}$  миллерит  
 $\text{SnS}$  герценбергит  
 $\text{Sn}_2\text{S}_3$  оттеманнит  
 $\text{NiAs}$  никелин  
 $\text{NiSb}$  брейтгаузит  
 $\text{FeSbS}$  гудмундит  
 $\text{Ag}_3\text{Sb}$  дискразит  
 $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$  теннантит  
 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  тетраэдрит  
 Самородные Ag, Cu, Bi и др.

$\text{CuS}$  ковеллин  
 $\text{FeS}_2$  пирит  
 $\text{NiS}_2$  ваэзит  
 $\text{Sn}_2\text{S}_3$  оттеманнит  
 $\text{SnS}_2$  берендит  
 $\text{NiAsS}$  герсдорфит  
 $\text{NiSbS}$  ульманит  
 $\text{FeSb}_2\text{S}_4$  бертиерит  
 $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  пираргирит  
 $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  энаргит  
 $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  фаматинит  
 $\text{Ag}_2\text{S}$  аргентит;  $\text{Cu}_2\text{S}$  халькозит;  
 $\text{Bi}_2\text{S}_3$  бисмутинит

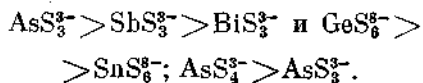
Исходя из парагенетической ассоциации, наблюдаемой в сульфидно-касситеритовых месторождениях, из сидеритовых жил, содержащих сульфиды свинца и цинка, из присутствия пентландита в парагенезисе с окисными соединениями (силикатами) железа, из наличия родохрозита в месторождениях сульфосолей олова, можно по степени увеличивающегося «сродства» к сере по отношению к окисным соединениям представить такой ряд: V—Mn—Sn—Fe—Co—Ni—Zn—Cd—Pb—Cu—Ag—Hg.

По отношению к средним содержаниям серы и кислорода в земной коре, где серы хватает на связывание всех халькофильных элементов и примерно  $\frac{3}{4}$  уходит на связывание железа, граница между сульфидными и окисными соединениями проходит по железу — правее него все металлы должны находиться в виде сернистых соединений, левее — в виде окисных. По мере уменьшения серы никель все больше и больше входит изоморфно в оливин, замещая в нем железо и магний; цинк при недостатке серы переходит в виллемит —  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ; при еще большем недостатке серы свинец образует барисилит  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ . Кроме окисно-сульфидных реакций в гидротермальном рудоотложении вид-

ное место занимают реакции низковалентных сульфидов  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ti}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS}$ , отчасти  $\text{FeS}$  и  $\text{MnS}$  (играющих, по В. И. Вернадскому, роль сульфосоединений) с высоковалентными сульфидами (сульфокислотами), такими, как  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$ , реже  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ , а также  $\text{SnS}_2$  и  $\text{GeS}_2$  с образованием сульфосолей. Наряду с обычными сульфоанионами типа  $\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}$  или  $\text{AsS}_4^{3-}$  в гидротермальных сульфидных растворах могут присутствовать и комплексные анионы —  $[\text{Sb}_2\text{Sn}_3\text{S}_{14}]^{10-}$  и  $[\text{Sb}_2\text{Sn}_4\text{S}_{14}]^{6-}$ , свинцовые соли которых представляют собой франкеит и цилиндрит.

Кроме того, среди сульфосолей известно большое число двойных солей: зелигманит  $\text{CuPbAsS}_3$ , бурнонит  $\text{CuPbSbS}_3$ , айкинит  $\text{CuPbBiS}_3$ , андорит  $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$  и многие другие, которые можно рассматривать как продукт соединения  $\text{PbS}$  с соответствующей сульфосолью меди, серебра или таллия (например, минерал гутчинсонит  $(\text{Ti}, \text{Ag})_2\text{PbAs}_4\text{S}_9$ ). И здесь, как и в силикатных системах или в окисно-сульфидных равновесиях, происходит иногда достаточно упорная борьба за катион. Так, П. Рамдор (1962) указывает, что прустит  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  образуется только в отсутствии соединений сурьмы, иначе произойдет реакция отнятия

сурьмой серебра из аналогичной мышьяковой соли:  $Ag_3AsS_3 + SbS_3^{2+} \rightarrow Ag_3SbS_3 + AsS_3^{3-}$ . Это позволяет говорить о различной силе сульфокислот и сульфосоединений. Так,  $Ag_3S$  более сильное основание, чем  $Cu_2S$ , а  $PbS$  — более сильное, чем  $PbS$ . Кислотные свойства убывают так:



Для сульфидных минералов характерны частые полиморфные и политипные различия, служащие геохимическим индикатором условий их образования (температурные границы устойчивости; изменения в зависимости от pH среды и т. д.), а также частые замещения одного минерала другим, который в свою очередь замещается третьим, и т. д.

Например, пирит и марказит обладают существенно различными условиями образования. Более стабильные и распространенные модификации образуются из слабощелочных растворов, а из более кислых и при более низкой температуре образуются марказит, вюрцит и метациннабарит, которые монотропно превращаются в свои стабильные модификации. Или, например, в монотропном превращении псевдокубического тетрагонального люционита  $Cu_3AsS_4$  в ромбический (псевдогексагональный) энаргит условия образования того и другого достаточно близки, поскольку они часто встречаются совместно в одном и том же месторождении. В значительной степени это относится и к диарсенидам кобальта и никеля. Так, ромбический саффорит  $CaAs_2$  монотропно переходит в кубический смальтин, а ромбический раммельсбергит  $NiAs_2$  — в кубический хло-

антит, что также не исключает их совместного нахождения.

Кубический шабзахит  $AgBiS_2$  (обладающий структурой  $PbS$ ) устойчив выше  $225^\circ C$ , а ниже этой температуры устойчива его диморфная модификация — матильдит. Кубический аргентит  $Ag_2S$  устойчив выше  $179^\circ C$ , а ниже этой температуры превращается в моноклинный акантит. Халькозин  $\gamma Cu_2S$  гексагональный ниже  $103^\circ C$  переходит в халькозин ромбопирамидальный  $\alpha Cu_2S$ . Выше  $133^\circ C$  устойчива кубическая модификация науманнита  $Ag_2Se$ , а ниже — ромбическая. Для гессита  $Ag_2Te$  точка превращения  $155^\circ C$ . Эти точки перехода используются в качестве геологического термометра. Случае политипии известны для сфалерита. Уточнение условий их образования позволит еще шире использовать этот минерал как геохимический индикатор особенностей генезиса.

Молибденит, как показала А. Д. Дара, бывает гексагональным для более высокотемпературных образований, ромбоэдрическим — для более низкотемпературных. К таким же выводам, независимо от нее, пришли Э. Х. Хуршудян и Л. А. Арутюнян.

Как показал в свое время С. С. Смирнов, формирование гидротермальных месторождений происходит обычно не путем одноактного внедрения рудоносного раствора, а в несколько приемов (пульсационная теория), что связано с несколькими этапами образования трещин, служащих рудопроводящими каналами. Это значительно нарушает картину идеальной вертикальной эндогенной зональности месторождений и в то же время служит причиной многочисленных замещений одних сульфидных минералов другими.

фидных минералов другими и образованием нескольких генераций одного и того же минерала.

Так, на основании большого статистического материала обычно вырисовываются такие замещения. Пирит замещается сфалеритом, сфалерит — галенитом, галенит — аргенитом, а последний — самородным серебром. Кроме того, пирит может замещаться халькопиритом, который в свою очередь замещается борнитом, а борнит — халькозинном.

Энарцит  $Cu_3As_4S_4$  замещается теннантитом  $Cu_{12}As_4S_{13}$ , а также халькопиритом и галенитом. Блеклые руды замещаются халькопиритом, бурнонитом  $CuPbSbS_3$  (замещается тетраэдрит) сфалеритом. Сфалерит замещается джемсонитом, джемсонит — пирсеитом  $8(Ag, Cu)_2S \cdot Sb_2S_3$ , а пирсеит — серебром. Наблюдаются случаи, когда лёллингит  $FeAs_2$  замещается арсенопиритом, а арсенопирит — пирротинном, но чаще арсенопирит замещается лёллингитом (П. Рамдор), а также галенитом, халькопиритом, сфалеритом, станнином. Раммельсбергит  $NiAs_2$  (ромбический) замещается хлоантитом  $(Ni, Co)As_{3-x}$  (кубическим) и никелином. Очень широко развиты процессы замещения в группе сульфоселей.

Многие из сульфидных минералов содержат изоморфные и неструктурные примеси микроэлементов. Их состав и концентрации обуславливаются металлогеническими особенностями региона месторождения и условиями образования того или иного минерала. Особенно различаются примеси в полиморфных разновидностях — здесь проявляется эффект влияния кристаллической решетки. Так, для пирита характерны примеси Co, Ni, Mn, в меньших коли-

чествах As, Sb, Ag и преобладание селена над теллуром. В марказите бывает значительно более высокое содержание мышьяка (это может быть объяснено изоструктурностью марказита с арсенопиритом) и иногда таллия и более низкое содержание селена.

Темные разности сфалерита, богатые железом и марганцем, часто обогащены индием, бурые сфалериты содержат больше галлия, светлые — кадмия и таллия, хотя известны темные железистые сфалериты, содержащие до 0,6% кадмия. Темную окраску маложелезистых сфалеритов некоторых месторождений Армении А. А. Куджоян объясняет присутствием в них свинца. В сфалеритах Словакии присутствуют также кобальт и ртуть.

Микроэлементами пирротиннов являются никель, кобальт, марганец, медь (пирротины богаче Ni, чем пириты) (Цамбел, 1967); в очень небольших количествах — палладий и его спутники. В галенитах встречаются висмут, серебро (в виде  $AgBiS_2$ , замещающего « $PbPbS_2$ » сурьма, молибден, часто заметно повышенные содержания теллура и селена, а также таллия и кадмия; в молибденитах — рений и селен; меньше — висмут и теллур.

### 3. МЕТАСОМАТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Метасоматическими называются такие геохимические процессы преобразования горных пород, при которых происходит вынос одних и привнос других компонентов.

В большинстве случаев эти процессы сопровождаются химическими реакциями (например, при серном метасоматозе железистых силикатов:  $nFeO \cdot mSiO_2 + nH_2S \rightarrow nFeS + mSiO_2 + nH_2O$ ), но иногда (напри-

мер, метасоматическое замещение известняка галенитом) простой реакции написать нельзя. В последнем случае рудоносный раствор не насыщен  $\text{CaCO}_3$  и поэтому растворяет известняк, который в свою очередь «высаливает»  $\text{PbS}$  из раствора в полостях, образовавшихся при растворении  $\text{CaCO}_3$ .

Впервые понятие метасоматоза (или метасоматизма) было употреблено в середине прошлого столетия К. Ф. Науманном применительно к псевдоморфному замещению минералов.

Теорию метасоматических процессов впервые предложил выдающийся чешский геолог Ф. Пошепный (1873, 1893). В 1911 г. Дж. Д. Ирвинг опубликовал статью о критериях для распознавания метасоматоза в рудных телах. В 1922 г. В. М. Гольдшмидт дал систематику метасоматических процессов и, в частности, для силикатных горных пород. Проблеме метасоматоза посвящены труды крупнейших американских геологов В. Линдгрена, а позже Т. С. Ловеринга.

Из советских геологов следует назвать Д. С. Коржинского его работу (1952 г.) и А. И. Тугаринова и соавторов (1963). Они изучали явление щелочного метасоматоза в областях развития магнетито-гематитовых руд и редкометаллической минерализации.

Понятие метасоматоза по Д. С. Коржинскому не включает явления импреньяции (пропитывания) и исключает те метаморфические процессы, которые сопровождаются изменением содержания только воды и углекислоты, как, например, превращение известковистого песчаника в волластонитовую породу.

В. Линдгрэн подчеркивал, что одновременно с растворением и выносом из породы какого-либо мине-

рала происходит привнос и отложение новообразовавшегося минерала в результате химического взаимодействия раствора, проникающего по капиллярным трещинам горной породы.

Таким образом, это — процесс, протекающий в твердой породе с заменой прежних минералов новыми минералами другого состава.

Метасоматозу могут подвергаться как эндогенные (массивно-кристаллические), так и экзогенные горные породы.

Метасоматические процессы всегда связаны с химическими реакциями, направленными на выравнивание состава (нейтрализацию) горными породами метаморфизирующих растворов, на достижение между ними физико-химического равновесия, которое, впрочем, почти никогда не достигается из-за постоянного притока раствора, изменяющего в ходе времени свой состав.

Так как эти растворы часто несут с собой полезные (рудные) компоненты, то характер изменения горных пород широко используется как геохимический критерий при поисках месторождений полезных ископаемых (Ловеринг, 1951).

Интенсивность метасоматических процессов тем выше, чем контрастнее состав раствора и породы. Так, если бикарбонатно-кальциевые растворы практически неактивны в отношении известняков, а щелочно-силикатные в отношении кварцитов, то те же щелочно-силикатные растворы способны вызывать альбитизацию и серицитизацию гранитов или цеолитизацию и альбитизацию нефелиновых сиенитов.

Интенсивность метасоматических процессов, кроме того, зависит от температуры, при которой они протекают. Чем дольше длится этот



процесс тем он завершнее и тем большие участки он охватывает. Однако, конечно, при этом огромное влияние оказывает степень пористости и трещиноватости изменяющейся породы, определяющие степень ее проницаемости.

Геохимически метасоматические породы отличаются от изверженных соотношением компонентов, которое не отражает их эвтектоидную направленность.

Хотя состав осадочных пород много разнообразнее, чем изверженных, и химически осажденные соединения в них могут сочетаться с терригенными компонентами практически в любых соотношениях, для химического состава осадочных пород существуют свои закономерности, которые нарушаются явлениями метасоматоза.

Изоморфные примеси (ванадий, скандий, никель, кобальт, цинк и др.), содержащиеся в минералах первичной породы под влиянием метасоматических процессов, либо выносятся гидротермальными растворами из породы, либо накапливаются в более высоких концентрациях в новообразованных минералах (например, никель в хлоритах), либо освобождаются, превращаясь в самостоятельные минералы (олово в биотите, как показал В. Л. Барсуков, выделяется в виде касситерита; свинец из полевых шпатов обособляется в виде галенита; уран из кальциево-редкоземельных минералов обособляется в виде урапинита и т. д.).

В подавляющем большинстве случаев химические элементы, привносимые метасоматическими процессами — это петрогенные элементы, обладающие невысокими порядковыми номерами и, соответственно, атомными весами.

Д. С. Коржинский (1953) дал следующую классификацию метасоматических процессов.

I. Метасоматические процессы магматической стадии.

II. Постмагматические метасоматические процессы ранней щелочной стадии:

а) процессы простого метасоматоза;

б) процессы контактово-реакционного метасоматоза.

III. Постмагматические метасоматические процессы кислотной и последующей поздней щелочной стадии:

а) процессы приконтактового выщелачивания;

б) процессы регионального постмагматического метасоматоза;

в) процессы низкотемпературного околотрещинного метасоматоза.

В. М. Гольдшмидтом была дана следующая систематика метасоматических процессов (на химической основе).

I. Метасоматоз силикатных пород.

II. Метасоматоз карбонатных пород.

III. Метасоматоз солей.

IV. Метасоматоз в сульфидах.

Метасоматоз силикатных пород в свою очередь может быть подразделен на:

а) привнос металлов (катионов);

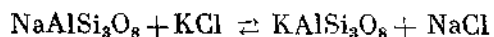
б) привнос неметаллов (анионов).

#### *I. Метасоматоз силикатных пород*

1. Щелочной метасоматоз. В первую очередь следует отметить обмен  $Na \rightleftharpoons K$ , т. е. альбитизация ортоклаза или микроклина и микроклинизация альбита. Количественная сторона этих процессов и их физико-химическая сущность детально изучены в последние годы Ж. Вваром (Франция) (доклад на X

чении им. Вернадского в Москве 12 марта 1968 г.).

В результате проведенных им экспериментальных исследований направление химической реакции при 400—600° С и 650—1000 бар следующее:



(хлориды щелочей брались в виде разбавленных 0,2 *N* водных растворов). Установлено, что при отноше-

нии концентраций  $\frac{C_{\text{Na}}}{C_{\text{Na}} + C_{\text{K}}}$ , до

0,82 — устойчив ортоклаз (указанная реакция протекает вправо), при отношении 0,82 ортоклаз и альбит находятся в равновесии с хлоридами и при отношении выше 0,82 — устойчив альбит (реакция протекает влево). Если в тех же условиях вместо хлоридов взять  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , то равновесие наступает только при

$\frac{C_{\text{Na}}}{C_{\text{Na}} + C_{\text{K}}} = 0,96$ , т. е. и без того

обширное поле устойчивости ортоклаза расширяется еще больше.

В. В. Щербина (1963) показал, что калий обладает значительно более щелочными свойствами, чем натрий, и что в геохимии этих металлов существуют значительные различия.

Начальным этапом натриевого метасоматоза является альбитизация, а калиевого — серицитизация и в более щелочной, богатой калием среде происходит образование адуляра за счет плагиоклазов.

В. Л. Барсуковым и А. П. Клиной была определена граница в соотношении концентрации калия и натрия, где серицитизация сменяется альбитизацией.

Привнос щелочей в глинисто-кремнистые породы приводит к их фельдшпатизации; если при этом привно-

сится и некоторое количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , то на образование полевого шпата расходуется кварц. Когда такому процессу подвергаются граниты — происходит их сиенитизация.

Магнезиально-железистые породы под влиянием калиевого метасоматоза подвергаются биотитизации, тогда как под влиянием натриевого метасоматоза образуются щелочные роговые обманки (рибекит, арфведсонит, глаукофан) и эгирин. Дальнейший привнос натрия вызывает извлечение глинозема из пироксенов и амфиболов и даже может образоваться нефелин. Экспериментально процесс натриевого метасоматоза с явлениями альбитизации, эгиринизации и нефелинизации изучен И. П. Ивановым. Очень обстоятельно явления щелочного метасоматоза освещены в монографии А. И. Тугаринова, А. С. Павленко и И. В. Александрова (1963).

2. Магнезиальный метасоматоз. В основных породах этот процесс приводит к замещению пироксена и амфибола оливином.

Значительное обогащение биотитом, роговой обманкой и другими магнезиальными минералами в эндоконтактной зоне гранитов объясняется магнезиальным метасоматозом.

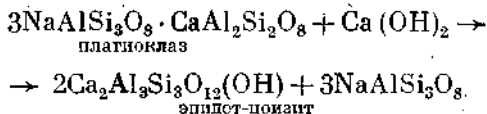
Особенно характерной ассоциацией минералов, образующейся в кислых породах под влиянием этого процесса, является сочетание антофиллита с кордиеритом.

Проявлением магнезиального метасоматоза при более низких температурах служит неожиданная для первичного состава породы хлоритизация алюмосиликатных минералов.

3. Кальциевый метасоматоз. В эндоконтактной зоне гранитов, на контакте с известняками, «диоритизация» гранитов вы-

ражается в образовании плагиоклаза более высокого номера, чем у ранее присутствовавшего плагиоклаза.

Процессы эпидотизации плагиоклаза за счет анортитовой составляющей, приводящие к столь распространенному парагенезису эпидот + альбит, происходящие в результате кальциевого метасоматоза, могут быть выражены реакцией:



(содержание в окружающей среде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  обычно вполне достаточное, чтобы вместо цоизита образовался эпидот).

Кальциевый метасоматоз в сочетании с магниальным приводит к образованию к породе пироксенов и амфиболов. Кальциевый метасоматоз в сочетании с воздействием углекислоты приводит к канкринизации нефелиновых сиенитов (например, в Средней Азии).

4. Железистый метасоматоз. В. М. Гольдшмидт в качестве характерных примеров приводит метасоматическое замещение щелочного полевого шпата биотитом и альмандином и преобразование диабазов и глинистых сланцев в железные руды.

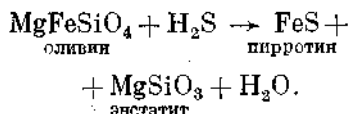
В результате железистого метасоматоза происходит ильменитизация перовскита и сфена, образование герцинита —  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  в корунд-силлиманитовых сланцах и образование хромита за счет разрушения хромдиоксида. Однако последние примеры имеют локальное, чисто минералогическое значение.

5. Фтор-хлор-борный метасоматоз. Роль этих элементов в метасоматических процессах очень велика и с их участием

метасоматические процессы протекают весьма интенсивно. Это — процессы грейзенизации в гранитоидах (фтор, бор, вода), скаполитизации в габбро (хлор, вода); содалитизации нефелиновых сиенитов (хлор, вода); образование магниально-железистых боратов (людвигита, котонита, суанита и др.). Однако в природе, несмотря на совместное воздействие этих реагентов, зоны преимущественного развития топаза, турмалина, фторсодержащих слюд и флюорита бывают отдельными, не накладывающимися друг на друга, кроме, может быть, турмалина и фторсодержащих слюд.

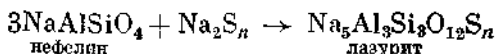
Процессы скаполитизации охватывают часто большие зоны изменения габбро и диоритов. Легкая растворимость большинства хлоридов скрывает от глаза наблюдателя участие соединений хлора в метасоматических процессах.

6. Серный метасоматоз. В магниально-железистых горных породах под воздействием газообразного сероводорода или растворов сернистых щелочей протекают реакции образования пирротина и пирита:



В гранитоидных породах при сульфидном метасоматозе железо из биотита образует пирит, осуществляется явление березитизации.

Совершенно своеобразно сульфидный метасоматоз протекает в нефелиновых сиенитах, где он приводит к образованию лазурита:



или гакмапита (Ловозерские тундры на Кольском полуострове), когда сера и хлор воздействуют совместно.

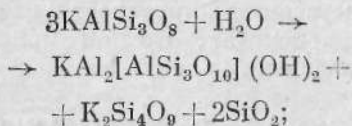
В окисленной форме, в виде  $\text{SO}_3$  (легко в присутствии воды, образующей серную кислоту) сера осуществляет явление алуинитизации алюмосиликатных пород с образованием алуинита  $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  и с выносом сульфатов щелочей и  $\text{SiO}_2$ .

7. Фосфатный метасоматоз обычно в сопровождении фтора и хлора в богатых известью породах приводит к образованию апатита.

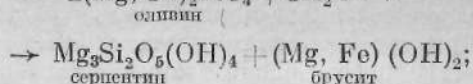
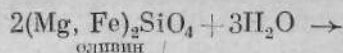
8. Кремневый метасоматоз. Имеет весьма широкое распространение. Это — альбитизация нефелина, превращение оливина в пироксен, змеевика — в тальк, преобразование известняков в скарины, замещение известняков с образованием кварцитов, а также и такие чисто минералогические локальные явления, как сфенизация перовскита и т. п.

Однако произведенные Я. Д. Готманом и др. подсчеты показывают, что часто принимаемые за окремнение процессы являются на самом деле не привносом  $\text{SiO}_2$ , а выносом оснований и в связи с этим обогащением измененной породы кремнеземом. Иной точки зрения придерживается Д. В. Рундквист, считая, что  $\text{SiO}_2$  (при грейзенизации) привносится.

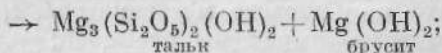
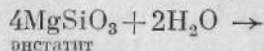
9. Гидраткарбонатный метасоматоз очень широко распространен в природе. Это — мусковитизация ортоклазовых (или микроклиновых) пород



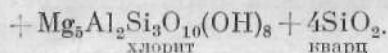
серпентинизация дунитов



оталькование пироксенов



цеолитизация (шпреуштейнизация) нефелина, эпидотизация и хлоритизация плагиоклаз-роговообманкового габбро и многие другие процессы

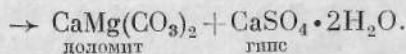


Важными реагентами и в грейзенизации, и в пропилитизации, и при каолинизации являются  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ .

Количественно метасоматоз силикатных горных пород резко преобладает над остальными видами метасоматоза, которые будут рассмотрены ниже, поэтому приведем только отдельные примеры метасоматоза карбонатных пород, соляных залежей и сульфидных руд.

## II. Метасоматоз карбонатных пород

1. Доломитизация известняков происходит (как показал еще Н. С. Курнаков) в результате воздействия растворов, содержащих в повышенных концентрациях ионы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$



2. Под воздействием растворов  $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Mn}^{2+}$  процесс протекает полнее с образованием сидерита  $\text{FeCO}_3$  или родохрозита  $\text{MnCO}_3$ . При этом могут образовываться крупные промышленные месторождения железных или марганцевых руд.

3. Взаимодействие с известняками гидротермальных сульфидных растворов приводит к образованию в известняках богатых метасоматических сульфидных месторождений, например свинцово-цинковых руд, отлагающихся в известняке за счет выноса части  $\text{CaCO}_3$  и отложения на этом месте сернистых минералов.

4. Процессы скарнообразования связывают собой карбонатный метасоматоз с силикатным. Отложением в известняке форстерита  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , гроссуляра или везувiana представлен метасоматический процесс в известняке, тогда как диоритизация гранита на контакте с известняками за счет приноса  $\text{CaO}$  из известняка представляет собой другую сторону явления (между ними обычно развиваются скарны).

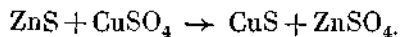
### III. Метасоматоз солей

Рассматривая этот тип метасоматоза, В. М. Гольдшмидт указывает на замещение ангидрита  $\text{CaSO}_4$  полигалитом  $\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  под воздействием растворов калиевых и магниевых солей или глауберитом  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ , если в соответствующих условиях действовали сульфатно-натриевые растворы.

То же можно сказать о замещении ранее выкристаллизовавшегося кизерита  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  каинитом  $\text{KMgSO}_4\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  под влиянием хлоридно-калиевых растворов.

### IV. Метасоматоз в сульфидах

Метасоматоз имеет очень широкое распространение и происходит как под влиянием эндогенных растворов при эволюции их состава с ранее выделившимися сульфидами (например, замещение борнитом ранее выделившегося халькопирита  $\text{CuFeS}_2 + 2\text{Cu}_2\text{S} \rightarrow \text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), так и при наложении более позднего антимонитового оруденения на свинцово-цинковое ( $\text{PbS}$  под воздействием  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  превращается в буланжерит  $5\text{PbS} \times \times 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ , джемсонит  $\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$  и далее — цинкенит  $\text{PbSb}_2\text{S}_4$ ) или в зоне цементации при взаимодействии сульфидов с сульфатами  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$  и т. д., например, замещение сфалерита ковеллином:



### 4. ОКОЛОРУДНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Процессы околорудного изменения вмещающих пород заключают в себе многие из вышерассмотренных видов метасоматических преобразований горных пород. В число околорудных изменений входит целый ряд геохимических процессов, которые никак не могут быть отнесены к числу метасоматических, как, например, околорудное покраснение вмещающих пород, происходящее за счет гематитизации, т. е. окисления соединений двухвалентного железа под воздействием радиоактивного излучения содержащегося в таких жилах настурана, или пропитка кварцем сланцеватых или пористых горных пород на контакте с гидротермальной кварцевой жилой.

Противоположный покраснению процесс осветления вмещающих горных пород связан с восстановлением

$Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  под влиянием сероводородных гидротермальных растворов. Этот процесс начинается без заметного выноса и привноса вещества и в дальнейшем переходит часто в пиритизацию с одновременной серицитизацией вмещающих пород (сульфидный метасоматоз или березитизация).

Если околорудные изменения вмещающих пород охватывают первые сантиметры, максимум первые десятки метров от гидротермальной жилы, заполнение которой вызвало эти изменения, и носят локальный характер, то метасоматические процессы не только связаны с заполнением жил, но могут охватывать значительные пространства, приобретая региональный характер; так, например, серпентинизация или оталькование массивов ультраосновных горных пород, широко развитые в гранитных массивах процессы аутометаморфизма с образованием двуслюдяных, турмалиновых и других гранитов, процессы пропилитизации андезитов и дацитов или процессы канкринитизации или шпреуштейнизации нефелиновых сиенитов.

Интенсивность околорудных изменений вмещающих горных пород зависит от температуры (до  $400-450^{\circ}C$ ) и давления (до  $1500-1800$  бар), при которых этот процесс протекает, и от состава компонентов гидротермальных растворов, который может сильно варьировать.

Чем контрастнее различие в химическом составе горной породы и воздействующих на нее растворов, тем интенсивнее химические реакции, которые между ними протекают. Так, существенно углекислые и карбонатные растворы, воздействуя на известняк, способны вызвать либо его растворение, либо перекристаллизацию (мраморизацию), тогда как при

воздействии на нефелиновые сиениты эти же растворы вызывают интенсивные процессы канкринитизации и цеолитизации. Кремнекислые растворы, слабо воздействующие на кислый аляскитовый гранит, с известняками или дунитами вызовут интенсивные химические реакции. Чем выше температура, тем интенсивнее процесс. Более того, может меняться химический состав минералов при одном и том же составе растворов (например, серицитизация или адуляризация, а при более высоких температурах — микроклинизация).

Давление играет меньшую роль, потому что эти процессы протекают при умеренных или низких давлениях. Однако уместно вспомнить ценные сведения, сообщенные Э. Садецки-Кардошем на 9-м чтении им. Вернадского (12.III.1967 г.), что давление нагрузки сказывается на интенсивности подобных процессов меньше, чем давление упругости паров воды, сероводорода, углекислоты и других летучих компонентов, что было доказано его экспериментальными исследованиями.

Степень изменения вмещающей породы, размеры околорудных изменений определяются интенсивностью процесса, степенью проницаемости породы и временем воздействия, но, как правило, в околорудных изменениях не достигается физико-химическое равновесие, а если оно и наступает, то, согласно удачному выражению Д. С. Коржинского, носит «мозаичный» характер.

Отсюда неизбежным следствием является зональность околорудных изменений. Так, Я. Д. Готман и В. М. Малахова для грейзенов казахстанского вольфрамитового месторождения отмечают следующую зональность: кварцевая жила — кварцевый грейзен — топазо-кварцевый грей-

зен — слюдисто-кварцевый грейзен — грейзенизированный гранит — лейкократовый гранит.

Химический состав минералов измененных пород и, соответственно, самих пород отражает состав воздействовавших гидротермальных растворов, а именно:

1) вода в виде гидроксильных групп или цеолитной воды входит в состав таких новообразованных минералов, как серицит, хлорит, эпидот, цеолиты;

2) щелочи (преимущественно натрий), присутствующие в растворах в виде диссоциированных на ионы хлористых, кремнистых, углекислых, борнокислых и сернистых солей, проявлены в новообразованных: сериците (мусковите), альбите, адуляре, апофиллите, цеолитах — вплоть до эгирина при высокой щелочности натрового метасоматоза. В Секи-Фукс описала явление калиевого метасоматоза при стадийном изменении андезитов и риолитов Венгрии, выразившегося в пропицитизации и адуляризации;

3) анионы, присутствующие в растворах, производят: окремнение или насыщение недосыщенных кремнеземом минералов; оталькование серпентина, альбитизацию нефелина; карбонатизацию богатых кальцием, магнием и железом пород с образованием кальцита, доломита, анкерита или брейнерита.

Борный метасоматоз выражается турмалинизацией в гранитах, датолитизацией или аксинитизацией в известково-кремнистых породах, лювигитизацией в магнезиально-железистых, или приводит к образованию котоита в доломитах. Сульфидизация приводит к развитию пирита, реже пирротина.

Необходимо отметить, что все привносимые химические элементы отно-

сятся к петрогенным элементам и подавляющее число их обладает небольшими порядковыми номерами (по 26-й включительно, т. е. железо) и соответственно малыми атомными весами (до 56). Исключением является барий, иногда привносимый в породы.

Микрокомпоненты, в частности редкие элементы, обладающие более высокими порядковыми номерами и атомными весами (Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Sn, Pb, а также V, Cr, Sc, TR, U), при околорудном изменении горных пород, как правило, выносятся, в отдельных случаях, обособляясь, выделяются в качестве самостоятельных минералов (касситерит, галенит, молибденит и некоторые другие). Состав изоморфных примесей в минералах гидротермально-измененных пород не только количественно, но и качественно отличается от таковых в изверженных породах.

При перераспределении химических элементов при гидротермальном изменении вмещающих пород происходят реакции, подчиняющиеся законам ионных равновесий в перегретых водных растворах (имеется в виду гидролизующее действие воды при высокой температуре); смещение карбонатных равновесий, зависящее от парциального давления углекислоты и температуры; образование более труднорастворимых солей, обусловленное изменением растворимостей при более высоких температурах; изменение направления окислительно-восстановительных реакций при высокой температуре и соответствующие изменения величин щелочности — кислотности среды.

Необходимо отметить, что хотя в отдельных случаях преобладает или серицитизация, или эпидотизация, или карбонатизация, в совершенно чистом виде эти процессы

обычно не встречаются и в значительной степени могут друг друга перекрывать. Это объясняется многокомпонентностью гидротермального раствора, продолжительностью его притока во времени и эволюцией его состава. Типы гидротермального изменения вмещающих пород объединяются в групповые понятия — грейзенизация, пропилитизация, лиственитизация, березитизация, образование вторичных кварцитов, щелочных метасоматитов, скарнов, карбонатитов, применяемые в практике геологических исследований.

### Грейзенизация

«Грейзен — по определению И. Ф. Григорьева (1953) — метасоматическая горная порода, состоящая преимущественно из кварца, слюд (мусковита, биотита и циннвальдита) и реже — из турмалина, топаза и флюорита, часто в ассоциации с рудными минералами: касситеритом, вольфрамитом, и другими... Грейзен образуется в куполовидных выступах гранитных интрузивов, за счет гранитов их жильных дериватов, кислых эффузивов и осадочно-метаморфических (песчано-сланцевых) пород под воздействием высокотемпературных постмагматических растворов». Далее им отмечается, что интрузии биотитовых и других гранитов, с которыми связаны грейзены, относятся к интрузиям средних глубин, а процесс грейзенизации является «пульсационным», связанным с геолого-тектоническими явлениями.

Геологическими явлениями и стадийностью процесса обусловлена зональность грейзенов. Для забайкальских грейзенов она представлена такими зонами: (рудная жила) — кварцевый грейзен — топазовый грейзен — мусковитовый грейзен — кварце-

во-мусковитовый — мусковито-кварцевый — гранит мусковитовый — гранит двуслюдяной — гранит биотитовый и роговообманково-биотитовый.

Химические процессы, вызывающие грейзенизацию, протекают при достаточно высокой температуре, характеризуются кислой реакцией ( $\text{HF}$ ,  $\text{H}[\text{BF}_2\text{OH}]$ ,  $\text{POF}_3$  и т. д.), выносом щелочей и кальция и увеличением содержания кремнекислоты, частично железа, магния и марганца, и отчетливым привносом лития (циннвальдит, амблигонит), фтора (топаз, фторсодержащие слюды, амблигонит, флюорит), воды (слюды, топаз и т. д.), иногда фосфора (апатит, амблигонит), из рудных элементов — Sn, W, Mo, Bi, As (As в виде арсениопирита  $\text{FeAsS}$ ). Для определенного типа грейзенов Северо-Востока Сибири (по данным О. С. Грачевой, 1966) содержание фаялита  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  достигает 30—40%, а сидерофиллита  $\text{K}_2\text{Fe}_5^{2+}\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  до 20%.

Стадийность процесса грейзенизации отмечается не только зональностью, но и широко развитыми явлениями замещения минералов. Так, топаз замещается флюоритом, мусковитом, кварцем; альбит — калиевым полевым шпатом, мусковитом, серицитом, кварцем; биотит — сидерофиллитом, турмалином, мусковитом; турмалин — мусковитом и хлоритом (рипидолитом).

Согласно Д. В. Рундквисту (1964), на примере месторождений Казахстана стадийность процесса грейзенизации во времени заключается в следующем: рост кристаллов кварца и альбитизация происходили близко одновременно. При альбитизации калиевый полевой шпат замещается альбитом и кварцем.

Собственно грейзенизация происходит позднее и, видимо, не связана



с разрастанием кристаллов кварца. При грейзенизации порода темнеет, превращаясь в мусковито-кварцевый агрегат. Грейзенизация «сменяется процессом выщелачивания кварца и обогащения центральных частей жил мусковитом» (Рундквист, 1964).

Процесс образования слюд, и в частности мусковита, существенно сказывается на балансе калия, содержание которого вначале убывает за счет гидролиза калиевого полевого шпата и образования кварца, а затем возрастает за счет образования мусковита.

Согласно О. С. Грачевой, могут быть выделены такие фации (типы) грейзенов:

- 1) альбито-кварцевые;
- 2) альбито-мусковито-кварцевые;
- 3) мусковито-кварцевые;
- 4) амблигонито-топазо-лепидолито-кварцевые;
- 5) кварцево-фаялитовые;
- 6) сидерофилито-мусковито-кварцевые;
- 7) топазо-турмалино-кварцевые;
- 8) турмалино-мусковито-кварцевые;
- 9) флюорито-мусковито-кварцевые и более простые, как топазо-кварцевые или просто кварцевые.

### *Пропилитизация*

Пропилитизация — это метасоматическое гидротермальное окологорудное или площадное изменение основных и средних, главным образом вулканогенных пород (андезитов, дацитов, базальтов), происходящее в зоне малых и средних глубин и заключающееся в замещении пироксенов, роговой обманки, плагиоклаза, биотита и ортоклаза комплексом минералов: хлорит, серицит, эпидот, альбит, кальцит, пирит, ломонит, пренит, адуляр.

Стекловатая масса превращается в полевой шпат и в кварц с хлоритом.

Пропилитизация часто бывает связана с рудоотложением, несколько ему предшествуя. Отмечается необычайное разнообразие типов рудных месторождений, которые связаны с явлением пропилитизации. Или, иначе говоря, пропилитизация является наиболее распространенным типом изменения вмещающих пород (эффузивов и зеленокаменных), включающих все средне- и низкотемпературные гидротермальные сульфидные месторождения.

Д. С. Коржинский выделяет высокотемпературные парагенезисы пропилитов (актинолит-эпидот-альбитовые), среднетемпературные (эпидот-хлорит-альбитовые) и низкотемпературные (хлорит-карбонатные с адуляром), отвечающие интервалу глубин от гипабиссальных до приповерхностных.

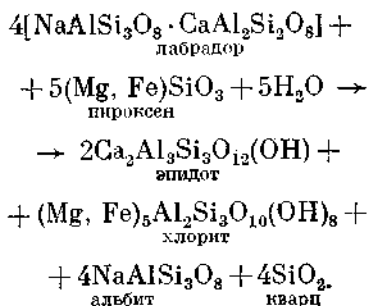
М. М. Василевский (1966), специально изучавший явление пропилитизации, определяет ее как «региональный дорудный гидротермальный метаморфизм средних и основных пород вулканогенных формаций», возражая против представлений Н. И. Наковника (1954), ограничивавшего пропилитизацию только рудообразовательным процессом. Американские авторы, например Дж. Шварц (1955 г.), также относят пропилитизацию к изменению вмещающих пород, связанному с гидротермальным рудоотложением.

М. М. Василевский отмечает различия в пропилитизации третичных и палеозойских пород. В последнем случае пропилитизация носит более региональный и заверченный характер. Им отмечается, что если для третичных эффузивов часты базальтовые и безэпидотовые преобразова-

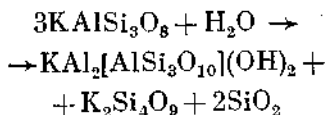
ния (хлорит-карбонатные — приповерхностные), то для палеозойских типичны эпидот-хлорит-альбитовые и актинолит-эпидот-альбитовые (гиабиссальные). Это объясняется тем, что более интенсивные механические напряжения в более древних формациях благоприятствовали развитию более высокотемпературных парагенезисов пропилитов.

Исходя из минерального состава пород, подвергшихся пропилитизации, и состава образовавшихся минералов, можно говорить о природных реагентах, вызвавших этот процесс:  $H_2O$  (хлорит, эпидот, серицит),  $CO_2$  (кальцит, анкерит),  $H_2S$  (пирит).

Реакция преобразования плагиоклаза и пироксена под действием газообразной и перегретой воды с образованием важнейших минералов пропилита изображается так:



Что же касается образования серицита, то он мог образоваться как по реакции



за счет разложения калиевого полевого шпата, так и за счет альбита, под воздействием калийсодержащих растворов, фактически за счет той же реакции калиевого полевого шпата.

### Серицитизация

Это почти тот же процесс, что и пропилитизация, но протекает в риолитах, липаритах, гранитах, гранодiorитах, сравнительно бедных  $MgO$  и  $CaO$ , поэтому явления хлоритизации и особенно эпидотизации здесь развиты несравненно слабее, чем при пропилитизации. Но зато значительно усиливается роль кварца как принесенного растворами в виде щелочных силикатов (в частности образовавшихся и при гидролизе калиевого полевого шпата с образованием серицита (мусковита) по вышеприведенной реакции), так и за счет самой изменяющейся породы. Американские авторы отмечают, что при серицитизации миграция химических элементов и изменение состава первичной породы происходят более интенсивно, чем в случае пропилитизации, хотя серицитизацию иногда можно рассматривать как частный случай пропилитизации при недостатке магния, кальция и железа. В случае серицитизации растворы могут иметь несколько более высокий pH, чем при пропилитизации.

### Лиственитизация

Лиственитизация — процесс изменения основных и ультраосновных пород под влиянием перегретых углекислых растворов. Под влиянием воды и углекислоты происходит разложение оливина, пироксенов, роговых обманок с образованием талька, кварца и магnezально-железистых карбонатов — доломита, анкерита, брейнерита и др.

Полевые шпаты превращаются в мусковит или серицит, реже в хромовую слюду — фуксит. При высоких парциальных давлениях  $CO_2$  разложение идет до частичного образо-

вания пиррофиллита  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ . Типичным для этого процесса является образование талька и карбонатов магния и железа.

### *Березитизация*

Березитизация иногда рассматривается как своеобразная «сульфидная грейзенизация». Это процесс преобразования гранитов, гранодиоритов, гранит-порфиров и кварцевых порфиров под влиянием перегретых сульфидных растворов, содержащих не только  $HS^-$ -ионы, но, видимо, и свободный сероводород, с разложением цветных минералов и части полевых шпатов, с образованием светлых слюд, кварца и пирита.

В результате березитизации происходит в значительной степени вынос магния и кальция, железо превращается в пирит, щелочи частично выносятся (натрий), тогда как калий фиксируется в мусковите.

Процесс березитизации раньше считали высокотемпературным, но новые наблюдения позволяют считать его среднетемпературным околорудным изменением пород, чаще всего связанным с образованием золоторудных месторождений.

### *Образование скарнов*

Этот процесс представляет собой результат взаимодействия ряда летучих продуктов и перегретых растворов с карбонатными породами, а иногда и с основными интрузивными. Растворы несут в себе не только главные компоненты силикатной породы, но и целый ряд более редких:  $WO_3$  (осаждаемый известняками в виде шеелита), сульфиды  $MoS_2$ ,  $CuFeS_2$ ,  $PbS$ ,  $ZnS$  и в редких слу-

чаях тетрадимит  $Bi_2Te_2S$  (осаждаемые на  $Ca-Fe-Al$ -силикатах).

Происходящая химическая реакция с известняками должна рассматриваться как природная реакция нейтрализации и осаждения карбонатом кальция ряда алюмосиликатных минералов: пироксена (геденбергит-диопсид-волластонитового ряда), граната (андрадит-гроссуляра), эпидота, везувiana, магнетита, ильваита, актинолита.

Пироксен-гранатово-эпидотовая порода древними шведскими рудокопами была названа скарном и это название сохранилось до наших дней. Содержащиеся в скарнах богатые залежи магнетита, халькопирита, шеелита, сульфидных руд молибдена, свинца и цинка, иногда золота, в отдельных случаях боратов или флогопита привлекают внимание геологов-поисковиков и разведчиков.

Минеральный и химический состав скарнов характеризует собой металлогенические возможности той силикатной породы, на контакте расплава которой с известняком возник скарн.

В 1864 г. дин из крупнейших рудоисследователей того времени Бернард фон Котта, описывая венгерские и сербские скарновые месторождения, указал, что они произошли в результате взаимодействия интрузивных пород с известняками.

В 1879 г. А. фон Гроддек охарактеризовал этот тип руд как контактово-метаморфический. В 1894—1895 г. этот тип руд изучал И. Х. Л. Фогт, а в США в начале XIX в. В. Линдгрэн. Шеелитовые месторождения в скарнах США описал Ф. Л. Гесс.

В нашей стране скарновые месторождения Богословского горного округа на севере Урала в 1901 г. описал знаменитый кристаллограф

Е. С. Федоров, а в 1912 г. они были изучены К. И. Богдановичем. Очень многие советские ученые также изучали этот тип месторождений.

По формулировке В. А. Жарикова «Скарнами называются метасоматические породы, сложенные Са-Mg-Fe-силикатами и алюмосиликатами, возникающими в зоне высокотемпературного контактового ореола интрузий в результате реакционного взаимодействия карбонатных пород с магмой, интрузивными или другими алюмосиликатными породами при посредстве магматогенных растворов».

Скарны представляют собой реакционную зону между двумя разнородными породами. Скарнообразование — это процесс, который не дошел до конца, поэтому в скарнах неизбежно наблюдается зональность, и только в пределах каждой зоны можно говорить об установившемся в ней в какой-то степени физико-химическом равновесии.

Так, для скарнов, образовавшихся на контакте гранодиоритов с известняками, наблюдаются такие зоны (используются описания Ф. Л. Гесса и Э. Ларсена).

#### 1. Интрузивная порода:

- а) неизменная гранитоидная порода;
- б) гранитоидная порода, по мере приближения к контакту обогащенная биотитом или пироксеном и кварцем (эндоконтакт).

#### 2. Скарн:

- а) зона окислов и силикатов железа: магнетит, геденберgit, андрадит, ильваит;
- б) зона темных силикатов: андрадит, геденберgit-диопсид, эпидот, актинолит, ильваит, кальцит, кварц, шеелит, сфен;
- в) зона светлых силикатов: гроссуляр, диопсид и волластонит,

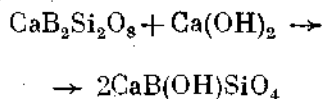
цоизит, тремолит, кальцит, кварц. (Железосодержащие минералы сменяются аналогичными Al-Mg-Са-минералами), аксинит, скаполит, пирротин, появляются везувиан и форстерит.

#### 3. Осадочный карбонат (экзоконтакт):

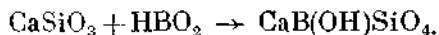
- а) известняк, в той или иной мере раскристаллизованный, содержащий безжелезистые минералы: форстерит, светлоокрашенную шпинель, везувиан, волластонит, хондролит, периклаз, перовскит, датолит;
- б) неизменный известняк.

Для химических реакций, протекающих от первой зоны к третьей, характерно:

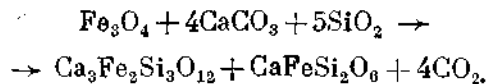
- 1) уменьшение  $\text{SiO}_2$  — смена сфена перовскитом, диопсида — форстеритом и т. д., исчезает кварц;
- 2) смена  $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  — андрадит сменяется гроссуляром, эпидот — цоизитом, магнетит — шпинелью;
- 3) смена  $\text{Fe}^{2+}$  на  $\text{Mg}^{2+}$  — геденберgit сменяется диопсидом, актинолит — тремолитом, магнетит — шпинелью;
- 4) увеличивается известковистость минералов — данбурит сменяется датолитом по реакциям:



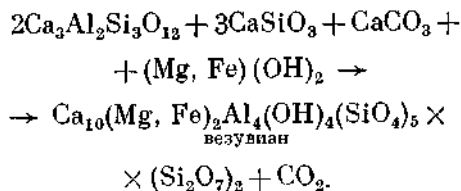
или



Гроссуляр сменяется везувианом, диопсид — волластонитом. Очень интересна реакция исчезновения магнетита, изученная для скарнов Магнуссоном:



Реакция образования везувиана из  
гроссуляра:



#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Барсуков В. Л. О формах переноса олова. Докл. АН СССР, т. 93, № 6, 1953.

Барсуков В. Л., Дурасова Н. А. Металлоносность и металлогеническая специализация интрузивных пород районов развития сульфидно-масситеритовых месторождений (Мяо-Чана и Сихотэ-Алиня). «Геохимия», 1962, № 2.

Беус А. А. Роль комплексных соединений в переносе и концентрации редких элементов в эндогенных растворах. «Геохимия», 1958, № 4.

Брызгалов О. В. О химической природе вольфрамоносных растворов в скороворудном процессе. «Геохимия», 1960, № 6.

Василевский М. М. О понятии «пропилит» и процессе пропилитизации. Зап. Всесоюз. минер. об-ва, т. 95, № 6, 1966.

Внар Ж. Диффузия и обмен химических элементов в полевых шпатах. Десятое чтение Вернадского 12. III. 1968. ГЕОХИ АН СССР. М., изд-во «Наука», 1971.

Гольдшмидт В. М. О метасоматических процессах в силикатных породах (пер. Е. Е. Костылевой). В кн.: «Основные идеи геохимии», вып. 1, Л., Госхимиздат, 1933.

Готман Я. Д., Малахова В. М. Околожильные изменения гранитных пород вольфрамового месторождения в Казахстане. М., изд-во «Недра», 1965.

Грачева О. С. Фаялитовые и сидерофилитовые грейзены Верхне-Колымского района. Зап. Всесоюз. минер. об-ва, т. 95, № 5, 1966.

Григорьев Ив. Ф. Грейзены, их минералогические типы и условия образования. Бюлл. МОИП, отд. геол. 28 (1), 1953.

Жариков В. А. Скарновые месторождения. В кн.: «Генезис эндогенных

рудных месторождений». М., изд-во «Недра», 1968.

Карпова Е. Д., Ивашенцев А. Г. Скарны. В кн.: «Измененные околорудные породы и их поисковое значение». М., Госгеолтехиздат, 1954.

Коджоян А. А. О совместном нахождении разноокрашенных сфалеритов. Минер. сборн. Львовского гос. ун-та, № 18, вып. 3, 1964.

Коржинский Д. С. Петрология Турьинских скарновых месторождений меди. Изд-во АН СССР, 1948.

Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов. В кн.: «Основные проблемы в изучении о магматогенных рудных месторождениях». М., Изд-во АН СССР, 1953.

Курильчикова Г. Е. Изучение изменения состава тетрафтортрибората калия и гексафтортрибората натрия в водных растворах в зависимости от величины рН. «Ж. неорг. хим.», 6, 1961, № 10.

Ловринг Т. С. Об изменении пород как поисковом признаке. М., Изд-во иностр. лит., 1951.

Логинов В. П. Алумосилициты Кабанского колчеданного месторождения (Средний Урал). Тр. ИГи АН СССР, вып. 134, № 15, 1951.

Менерт К. Р. Новое о проблеме гранитов. М., Изд-во иностр. лит., 1963.

Наковник Н. И. Пропилитизированные породы, их минеральные фации, генезис и практическое значение. Зап. Всесоюз. минер. об-ва, т. 83, № 2, 1954.

Пилипенко П. П. Скарны и оруделение. М., Тр. МГРИ, вып. 13, 1939.

Рамдор П. Рудные минералы и их срastания. М., изд-во иностр. лит., 1962.

Рундквист Д. В. Явления метасоматоза при формировании кварцево-рудных или грейзеновых месторождений. Зап. Всесоюз. минер. об-ва, т. 93, № 4, 1964.

Смирнов В. И. Проблемы эндогенной металлогении. (Чтения им. В. И. Вернадского). М., изд-во «Наука», 1965.

Смирнов В. И. Рудные месторождения СССР за 50 лет Советской власти. «Геология рудных месторождений», 9, 1967, № 5.

Садеев К. Кардош Э. Метаморфическая эволюция континентальных коровых частей в свете опыта с высоким давлением. М., изд-во «Наука», 1969.

Тугарников А. И., Павленко А. С., Александров И. В. Геохимия щелочного метасоматоза. М., Изд-во АН СССР, 1963.

Хитаров Н. И. О состоянии остаточного магматического раствора. «Советская геология», 1939, № 7.

Ходаковский И. Л. Характеристика гидротермальных растворов по данным изучения газовой-жидкой включений в минералах. В кн.: «Минералогическая термометрия и барометрия». М., изд-во «Наука», 1965.

Хуан У. Т. Петрология. М., изд-во «Мир», 1965.

Хуршудян Э. Х., Арутюнян Л. А., Меликсетян Б. М. О генезисе поли типов молибденита. «Геохимия», 1969, № 10.

Чичинадзе К. И. Металлогения Горной Рачи и Сванети. М., Изд-во АН СССР, 1945.

Шабунин Л. И. О некоторых особенностях образования рудовосных скарпов в доломитовых контактах. «Геология рудных месторождений», т. 3, 1961, № 1.

Щербина В. В. Комплексные соединения и перенос химических элементов в зоне гипергенеза. «Геохимия», 1956, № 5.

Щербина В. В. Способы выяснения форм переноса химических элементов в геохимических процессах. «Геохимия», 1962, № 11.

Щербина В. В. Различные геохимических процессов, протекающих с участием калия и натрия. «Геохимия», 1963, № 3.

Щербина В. В. Нахождение элементов в природе в виде хлоридов и фторидов, в зависимости от положения элементов в периодической системе. «Геохимия», 1963, № 3.

Щербина В. В., Игнатов Л. И. Новые данные по геохимии меди в зоне гипергенеза. Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 84, № 3, 1955.

Cambel V., Jarkovsky J. Geochemie der Pyrite einiger Lagerstätten der Tschechoslowakei. Bratislava, 1967.

Hess F. L., Larsen E. S. Contact-metamorphic tungsten deposits of the United States. U. S. Geol. Survey Bull., 725-D 245—309, 1921.

Kordes E. Die Beziehungen zwischen Dissoziationsdampfdrücken von Sulfiden und ihrer Ausscheidungsfolge auf magmatogenen Erzlagerstätten. Min. Peir. Mitteilungen, 46, h4, 1935.

Magnusson N. H. Fennia 50, N 7, 1928.

Morey G. W., Hesselgeser J. M. The solubility of solids in gases. Econ. Geol., 52, N 3, 1957.

Sandberger F. Untersuchung über Erzgänge. Bd. 1 (1882), Bd. 11, 1885.

Székely-Fux V. Propylitization and potassium metasomatism. Acta Geologica, VIII fasc. 1—4, 97—117, 1964.

## Глава VIII

### МИНЕРАЛЫ КАК ИНДИКАТОРЫ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

#### ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

Минералы, имеющие большой интервал выделения или образующиеся при разных условиях (в зависимости от температуры, давления, pH среды и присутствия тех или иных компонентов), изменяют свои морфогенетические особенности: форму кристаллов, параметры решетки (иногда переходя в полиморфные варианты), состав изоморфных примесей, окраску, плотность, иногда твердость и т. д.

У одних минералов эти изменения незначительны, у других настолько

велики, что минералу иногда дается новое название, потому что его разность по ряду признаков становится не похожей на обычно встречающийся минерал.

Изменения свойств меньше сказываются на минералах постоянного состава, таких, как кварц (часто почти не содержащий примесей) или магнетит (содержащий мало примесей) и значительно сильнее на минералах переменного состава: пироксенах, роговых обманках, слюдах, хлоритах и других минералах.

Естественно, что в качестве геохимических индикаторов удобнее ис-

пользовать обычные, часто встречающиеся, чем редкие минералы, даже в том случае, если эти распространенные минералы являются менее чувствительными геохимическими индикаторами. Поэтому будут рассмотрены генетические особенности наиболее распространенных минералов, чтобы по изменению их свойств возможно точнее установить условия их образования.

К в а р ц  $\text{SiO}_2$  составляет 12% земной коры и является одним из важ-

ных минералов, используемых в качестве критериев генетических особенностей.

Кварц обладает различными полиморфными модификациями и в зависимости от генетических условий при температурах ниже  $550^\circ\text{C}$  заметно изменяет облик своих кристаллов и их окраску (дымчатый, серый, белый, розовый и т. д.), а при низких температурах образует агат и халцедон (рис. 36).

*Важнейшие полиморфные модификации кремнезема (по Д. Д. Дана, Э. С. Дана, К. А. Фрондель, 1966)*

$^\circ\text{C}$  при 1 атм

- 573  $\alpha$ -кварц\* — обычный низкотемпературный, тригонально-трапецоэдрический. Параметры его решетки  $a = 4,913 \text{ \AA}$  и  $c = 5,404 \text{ \AA}$ , уд. вес. 2,6506 при  $0^\circ\text{C}$
- 573—870 —  $\beta$ -кварц — высокотемпературный гексагонально-трапецоэдрический — встречается в виде фенокристов и в пустотах в риолитах, липаритах и дацитах. Встречается и в некоторых гранитах.
- 870—1470 — высокотемпературный  $\beta_2$ -тридимит, дигексагонально-дипирамидальный. Выше  $1470^\circ\text{C}$  неустойчив, плавится при  $1670^\circ\text{C}$ .
- 1470—1713 — высокотемпературный  $\beta$ -кристобалит (плавится); кубический, тритетраэдрический.

\* В настоящее время более низкотемпературную модификацию называют  $\alpha$ -кварцем; раньше называли ее  $\beta$ -кварцем.

При давлениях 35 000 атм и температуре  $500\text{--}800^\circ\text{C}$  получена моноклинная призматическая полиморфная разность — коэсит, а при  $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$  и давлении свыше 160 000 атм получена тетрагональная, рутилоподобная разность — стиповит.

При изучении температуры образования пегматитов очень удобным геологическим термометром оказался переход  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц, происходящий при  $573^\circ\text{C}$  и давлении в 1 атм; при 1000 бар этот переход осуществляется уже при  $599^\circ$ , при 3000 бар — при  $644^\circ$  и при 10 000 бар достигает  $815^\circ\text{C}$ , т. е. возрастает линейно, примерно на  $24^\circ\text{C}$  на каждую 1000 бар.

А. Е. Ферман так описывает эво-

люцию кварца на разных стадиях пегматитового процесса.

*Эпимагматическая стадия (В):* светло-серый или прозрачный  $\beta$ -кварц в виде зерен и кристалликов без призмы.

*Пегматитовая стадия (СД)*  $\beta$ -кварц сменяется  $\alpha$ -кварцем, дымчатый тон усиливается к концу этой стадии, чтобы позже смениться серым. В пустотах — морсионы.

*Пегматоидная стадия (Е)* — серобелый, просвечивающий кварц, оканчивающий кристаллизацию высокотемпературных микроклин-биотитовых пегматитов. В начале следующей стадии иногда сменяется розовым.

*Надкритическая стадия (F — G)* — «время неправильного прерывистого

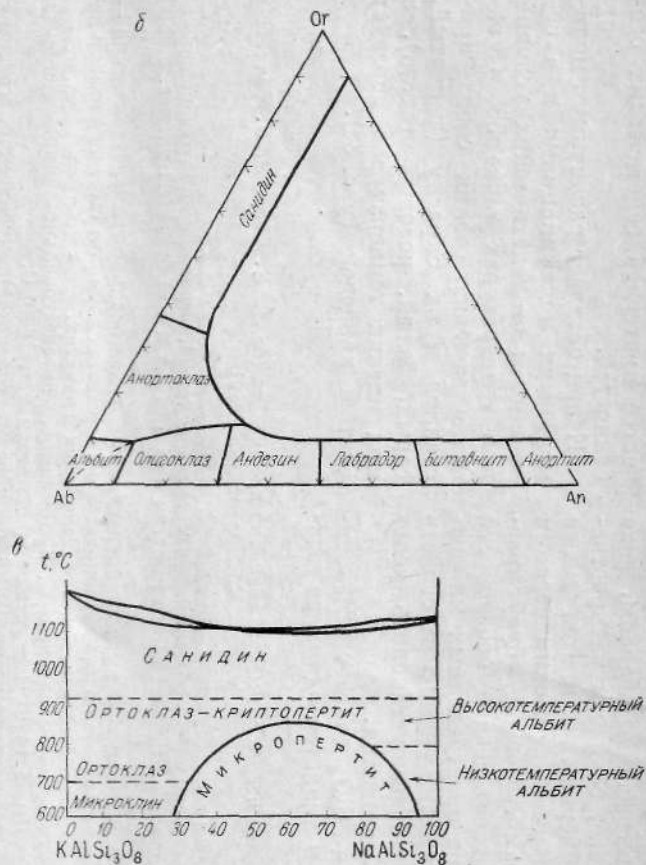
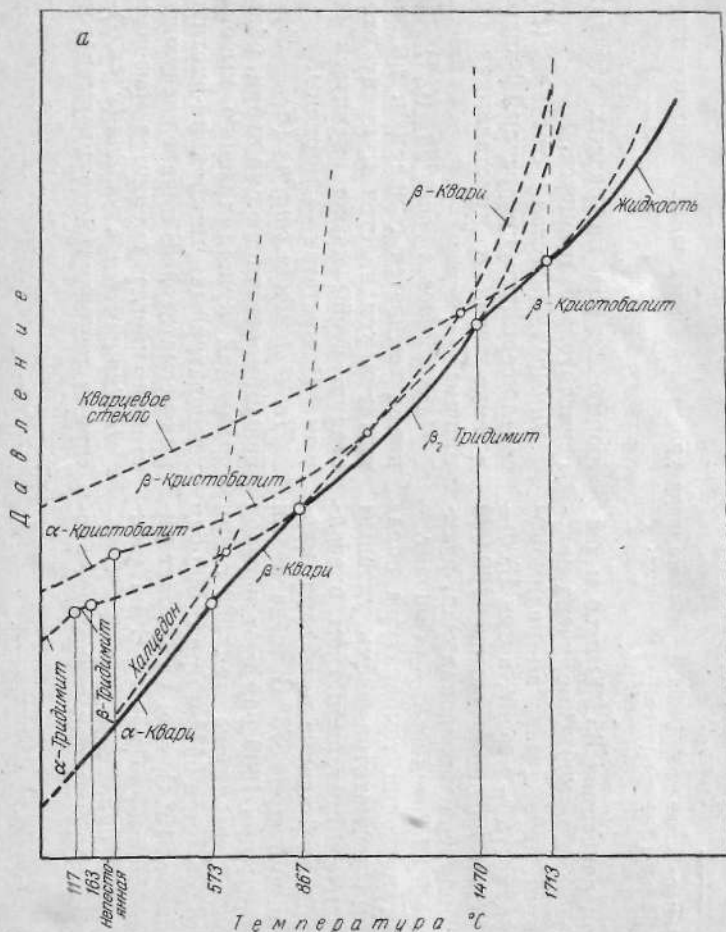


Рис. 36. Области устойчивости кремнезема и полевых шпатов в зависимости от температуры и давления  
 а — отношения устойчивости минералов кремнезема; б — твердые растворы в полевых шпатах; в — отношения устойчивости в системе ортоклаз — альбит и зависимости от температуры



роста, перемежающегося с растворением зонарным отложением и т. д.» ...Иногда молочного цвета кварц, богатый включениями.

*Гидротермальная стадия* — кристаллы горного хрусталя, удлинённые в начале стадии и шестоватые и мутные, сменяющиеся иногда амётистом, короткостолбчатыми кристаллами кварца.

Для гидротермального жильного кварца С. Ф. Адамс рассматривает микроскопические и текстурно-структурные особенности как кварца, отложившегося в полостях (на больших и на меньших глубинах), так и кварца замещения. Для больших глубин он считает характерным грубозернистый массивный кварц, а для малых глубин — тонкозернистый. Однако часто имеются исключения. Из аномальных кварцев он рассматривает перистый, фламбоидальный (пламеневидный, волнистоугасающий), образующийся при низком давлении, т. е. на небольших глубинах.

Типы кварца были рассмотрены во многих работах Д. П. Григорьева (1946—1965 гг.).

Ф. А. Летников, М. Я. Кац и А. В. Красильникова, исследовав плотности кварца из эклогитов, гнейсов, гранитов, кварцевых грейзенов и кварцевых жил, получили для них средние значения, убывающие от эклогитов к кварцевым жилам.

Н. Ф. Картенко, Г. А. Сидоренко, С. Г. Соломкина, А. С. Дудькина точно измерив на большом числе образцов параметры решетки кварца из эффузивных пород, пегматитов, пневматолито-гидротермальных и гидротермальных месторождений и из осадочных пород, подтвердили вывод, что с понижением температуры кристаллизации увеличиваются параметры его решетки (т. е. уменьшает-

ся плотность минерала). Максимальные значения принадлежат кварцу из пневматолито-гидротермальных и гидротермальных месторождений, причем характер колебаний параметров элементарной ячейки позволяет говорить о преобладающем влиянии одного из факторов — авторы считают, что это температура, точнее, интервал перепада температур начала и конца выделений кварца в эти стадии процесса.

В случае неравномерности кварца наблюдаются колебания в величине параметров элементарной ячейки, причем можно говорить о тенденции к увеличению параметров при уменьшении крупности зерна кварца. Во всех образцах кварца постоянно присутствуют 15 химических элементов, из которых только Li, Na, Mg, Al, Ca, Ti, Fe, Mn обнаружены в количествах более 0,001%.

Максимальные содержания бора (и галлия) обнаружены в самых низкотемпературных гипергенных кварцах из осадочных пород. Эти кварцы очень бедны примесями. Наоборот, максимальные содержания никеля (до 0,003%), бериллия и кальция (до 0,1%) характерны для кварца эффузивных пород. Наиболее высокие содержания Li, Na, Mg, Al, Ti, Mn, Fe, Nb, Ag типичны для пневматолито-гидротермальных месторождений.

По И. Е. Каменцеву, изменение параметров кварца  $a_0 = 4,91265 \text{ \AA}$  и  $c_0 = 5,40441 \text{ \AA}$  зависит: 1) от концентрации посторонних примесей в минералообразующей среде; 2) от скорости роста данного кристалла кварца; 3) от температуры кристаллизации. И. Е. Каменцев также отмечает тенденцию увеличения параметров элементарной ячейки по мере эволюции магматического очага.

от более высоких температур к более низким. При сравнении их наблюдается увеличение параметров от кварца горных пород к кварцу гидротермальных жил и к синтетическому кварцу. С увеличением скорости кристаллизации уменьшается параметр  $c_0$ , но увеличивается параметр  $a_0$ .

При изоморфном вхождении  $Al(+Na)$  (в количестве до 0,1%  $Al_2O_3$ ), замещающем кремний в  $SiO_4$ -тетраэдрах (Na располагается в полых каналах структуры кварца), увеличивается параметр  $c_0$ , а при вхождении Na или Ca в полые каналы структуры увеличивается параметр  $a_0$ . Чем выше температура кристаллизации и чем больше скорость роста, тем меньше алюминия входит в структуру кварца.

Полевые шпаты. Что касается плагиоклазов, то вряд ли стоит на них останавливаться, потому что все петрографические классификации строятся на степени основности (известковистости) плагиоклаза, особенно для эффузивных пород, так как в интрузивных породах интервалы колебаний составов плагиоклазов несколько шире.

Общепринятые границы между наименованиями плагиоклазов (№ плагиоклаза — процентное содержание анортитовой составляющей): альбит 0—10%, олигоклаз 10—30%, андезит 30—50%, лабрадор 50—70% — битовнит 70—90%, анортит 90—100%. Альбит и олигоклаз характерны для гранитов, андезит — для диоритов и сиенитов, лабрадор и битовнит — для габбро и базальтов, битовнит и анортит — для анортозитов, троктолитов. (см. рис. 36, б).

Поскольку плагиоклазы образуют непрерывный ряд твердых растворов, что было установлено еще в 1865 г. Г. Чермаком, в кристаллах

плагиоклазов иногда наблюдается зональность: центральная часть слагается более основным плагиоклазом, а периферическая — более кислым. Такая зональность служит доказательством кристаллизации из расплава и называется нормальной.

Однако бывают случаи и обратной зональности (Людочников, 1933), когда центральная часть (ядро) плагиоклаза слагается более щелочным плагиоклазом, чем его периферическая часть. Это бывает в двух случаях: при сильном переохлаждении расплава или при кристаллизации плагиоклазов в метаморфических породах или кристаллических сланцах.

Во втором случае обратная зональность объясняется кристаллизацией из водных растворов, в которых анортитовая составляющая значительно лучше растворяется, чем альбитовая, и именно это и является причиной обратной зональности. Однако по сравнению с зональностью, получающейся из расплава, она выражена не столь интенсивно, что объясняется меньшей степенью пересыщения, чем при кристаллизации из расплава. Наконец, повторяющаяся (рекуррентная) зональность отражает собой накладывающиеся друг на друга геохимические процессы и часто свидетельствует о метасоматическом происхождении.

Пример метасоматической зональности плагиоклазов в Цейском гранитоидном массиве на Северном Кавказе описали Д. Н. Кецховели и Д. М. Шенгелия (1966), где, например, в окварцованном роговообманковом диорите от ядра плагиоклаза к его периферии наблюдалась такая последовательность в номерах плагиоклаза: 31; 30; 32; 34; 30; 15; 18; 10, а в основной массе номер плагиоклаза 33.

Соотношения между плагиоклазами различной основности и находящимися в парагенезисе с ними роговой обманкой и биотитом очень хорошо рассмотрены в работе японского геолога Сейтаро Тсубой (доложенной им на 16-м Международном геологическом конгрессе в 1933 г.).

Исследование плагиоклазо-биотитового обманковых гранитов горы Усугири в Киушу (Япония) показало, что чем ниже содержание в плагиоклазе анортитовой составляющей, тем выше показатели преломления биотита и роговой обманки, т. е. тем выше их железистость. Это соответствует понижению температуры, уменьшению основности плагиоклаза и увеличению железистости фемического минерала.

Щелочные полевые шпаты, представленные обычно в месторождениях альбитом и микроклином, с точки зрения геохимических индикаторов также представляют собой известный интерес.

Так, обычно триклинный альбит при высокой температуре (800—1000° С) переходит в моноклинную разновидность. Моноклинные санидины, представляющие собой высокотемпературную изоморфную смесь калиевого и натрового полевого шпата, могут содержать 63% «молекул» альбита, но при более высоком содержании альбита устойчивы триклинные щелочные полевые шпаты. Высокотемпературные триклинные полевые шпаты называются анортитами. Они, как это следует из диаграммы рис. 36, *в*, являются более натровыми, чем санидины. Чем выше температура, тем большее количество альбита способен в себе растворить калиевый полевой шпат и, соответственно, в парагенезисе с санидином может находиться более основной плагиоклаз.

Плагиоклаз-санидиновое отношение легло в основу разработанного Т. В. Ф. Бартом (1962) полевошпатового термометра.

Образовавшиеся при высокой температуре кали-натровые полевые шпаты при более низких температурах (но еще достаточно высоких) становятся неустойчивыми, происходит распад изоморфной смеси в твердом состоянии на составные части: микроклин и альбит, на месте бывшего санидина (или обогащенного натрием ортоклаза) образуется тесное прорастание калиевого полевого шпата натриевым, называемое пертитом. Различают макропертиты, микропертиты и особо тонкие прорастания — криптопертиты. Антипертиты представляют собой результат подобного же распада анортита или обогащенного калием альбита. Пертиты образуются и при более позднем метасоматическом замещении калиевого полевого шпата альбитом. По структуре пертитов (они бывают очень разнообразны) также судят об условиях их образования (Andersen, 1928 г.; Alling, 1938 г.; Солодовникова, 1935 г., 1937 г.).

Высокотемпературный санидин при более низких температурах сменяется моноклинным ортоклазом. По данным исследований Э. Спенсера (1938), при температуре 1100—950° С и при медленной кристаллизации выделяется иризирующий ортоклаз («лунный камень»), при 950—750° С устойчив микропертитовый ортоклаз, при 750—400° С (по данным других исследователей ниже 600° С) кристаллизуется микроклин. Часто ранее образовавшийся ортоклаз превращается в микроклин. Образованию микроклина способствует повышенное содержание летучих компонентов и проявленный динамометаморфизм и смятие. В парагенезисе

с несодержащими летучих компонентов диоксид-авгитом и гиперстеном устойчивым является ортоклаз. Однако в тех случаях, когда летучие компоненты (в первую очередь  $H_2O$ ) связываются магнезиально-железистыми минералами с образованием роговой обманки и биотита, в ассоциации с ними может образоваться ортоклаз.

Как показали Н. Л. Боуэн и О. Ф. Татл (1950), исследовавшие систему  $NaAlSi_3O_8 - KAlSi_3O_8$ , наиболее легкоплавкий состав щелочного полевого шпата в присутствии паров воды максимум 12% соответствует содержанию 65—70%  $NaAlSi_3O_8$ . Если альбит плавится при  $1118^\circ C$ , то калиевый полевой шпат плавится инконгруэнтно, разлагаясь при этом на лейцит  $KAlSi_2O_6$  (плавится при  $1686^\circ C$ ) и кварц. Для того чтобы предотвратить образование лейцита (напомним, что лейциты типичны для некоторых базальтов), требуется присутствие около 50% альбита (при этом образуется  $KAlSi_3O_8$ ). Но достаточно присутствие всего лишь 6%  $H_2O$ , чтобы ликвидировать инконгруэнтность  $KAlSi_3O_8$ . У альбита существует высокотемпературная модификация, которая оптически характеризуется  $2V - 45^\circ$  и низкотемпературная с  $2V + 83^\circ$ . Точка превращения отвечает температуре около  $700^\circ C$ .

Такое превращение характерно не только для чистого альбита, но и для кислых плагиоклазов вплоть до олигоклаз-андезина, содержащего 35% анортитовой составляющей.

Очень обстоятельные исследования полевых шпатов проведены А. С. Марфуниным (1960).

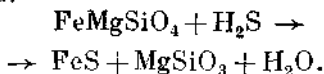
Оливины  $(Mg, Fe, Mn)_2 SiO_4$ , подобно плагиоклазам, представляют собой непрерывный ряд твердых рас-

воров от чисто магнезиального форстерита  $Mg_2SiO_4$  ( $1890^\circ C$ ) до чисто железистого фаялита  $Fe_2SiO_4$  ( $1205^\circ C$ ). В природе преобладают магнезиальные члены ряда, хотя достаточно часто встречаются и сильно железистые оливины. Форстеритом называется оливин, содержащий от 0 до 15% фаялитовой составляющей, собственно оливин (иначе хризолит) от 15 до 35%, гиалосидерит до 60%, затем гортонолит до 85% и, наконец, фаялит — до 100%  $Fe_2SiO_4$  (*fa*). Магнезиальные члены ряда часто содержат некоторое количество никеля и хрома. Последний, как показали экспериментальные исследования А. И. Цветкова и З. П. Ершовой, присутствует в виде двухвалентного в компоненте  $Cr_2^{2+}SiO_4$ . Железистые члены оливинового ряда несколько богаче кобальтом, чем магнезиальные, содержат очень небольшие количества молибдена и скандия и заметно повышенные — марганца и нехарактерного для оливинов кальция, изоморфизм с которым, очевидно, осуществляется через марганец. Чистые форстериты встречаются в экзокарнах, в кристаллических известняках и содержат 1—4% фаялитовой составляющей.

Наиболее ранние магнезиальные оливины магматических пород (в частности дунитов) содержат не менее 8—12% и часто до 17—18% *fa*. В базальтах и оливиновых габбро содержание фаялитовой составляющей достигает 22—40% и иногда выше, наконец, в феррогаббро или в гортонолитовом габбро оливин представлен гиалосидеритом (50% и более *fa*) и гортонолитом (80% *fa*). Оливин Скэргардской интрузии в Гренландии, по данным Уэджера и Дири, в ходе дифференциации изменяет свой состав от гортонолита (61% *fa*) до почти чистого

фаялита. Очень железистые оливины известны из богатых железом диабазов. Довольно чистые фаялиты встречаются в метаморфизованных железистых осадках (образовавшихся из бурого железняка).

Высокая железистость оливина может служить критерием ненасыщенности перидотитовой магмы сульфидной серой, потому что в присутствии  $H_2S$  или сернистых щелочей неизбежно прошла бы реакция с образованием из гналосидерита (50% *fa*), пирротина и ромбического пироксена:



В парагенезисе с пироксенами и амфиболами оливины всегда железистее. Оливины начала кристаллизации более магнезиальны, а оливины конечных стадий — более железистые. Фаялит упоминается даже в гранитных пегматитах Массачусетса. В отличие от обычного оливина, фаялит может быть в парагенезисе с кварцем.

Пироксены служат важным минералом-индикатором переменного состава преимущественно в основных породах, в щелочных (эгирины), в скарнах (ряд геденбергит — диопсида) и только в некоторых «сухих» гранитах (в чарнокитах), где пироксены (гиперстен) выкристаллизовались при сравнительно высокой температуре вместо биотита или роговой обманки, для образования которых количество воды было недостаточным.

Моноклинные пироксены, как отмечает В. Н. Лодочников (1933), часты в кристаллических сланцах глибинной зоны.

Как индикаторы процесса наибольшее значение имеют моноклинные и ромбические пироксены.

Ромбические пироксены (ортопироксены) представлены магнезиально-железистым изоморфным рядом: энстатит (до 5% FeO); бронзит (5—13% FeO); гиперстен (13—28% FeO); феррогиперстен (29—37% FeO), эвлит (37—45% FeO) и до 48% FeO в реальных ферросилитах (теоретическое содержание FeO в  $FeSiO_3$  составляет 54,46%).

А. Польдерваартом в 1947 г. было предложено следующее разграничение этих названий: энстатит 0—10% *fs* (*fs*-ферросилит), бронзит 10—30% *fs*, гиперстен 30—50% *fs*, феррогиперстен 50—70%, эвлит 70—90% и ферросилит 80—100% *fs*, что соответствует граничным содержаниям FeO (в вес. %): 6,9; 19,62; 30,93; 38,84; 50,21; 54,46.

В ходе магматической дифференциации энстатит является более высокотемпературным, гиперстен — более низкотемпературным. Если для  $MgSiO_3$  (несмотря на инконгруэнтное плавление) дается температура плавления  $1557^\circ C$ , то  $FeSiO_3$  разлагается при температуре ниже его точки плавления на  $Fe_2SiO_4$  и  $SiO_2$  и, если сопоставлять с ортосиликатами,  $Mg_2SiO_4$  плавится при  $1890^\circ C$ , а  $Fe_2SiO_4$  только при  $1205^\circ C$ . Соответственно при кристаллизации из силикатного расплава выделение энстатита начинается много ниже температуры его плавления, а железистые члены этого изоморфного ряда при еще более низких температурах.

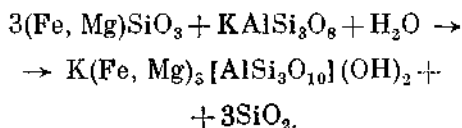
Точка полиморфного превращения энстатита лежит при  $630^\circ C$ , выше образуется ромбическая модификация, ниже моноклинная (клиноэнстатит). С повышением давления эта точка смещается на 2,6 градуса на 1000 *бар*.

Энстатиты встречаются в пикритах, некоторых пироксенитах, дунигах, перидотитах. В парагенезисе

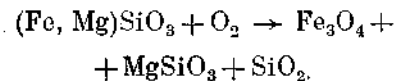
с оливином ромбические пироксены более магнизальны, чем ассоциирующие с ними оливины, потому что ортокремневая кислота «сильнее» ортокремневой, а MgO представляет собой более сильное основание, чем FeO.

Количественная сторона распределения магния и железа между оливинами и пироксенами рассмотрена Г. Рамбергом (1952). Гиперстен характерен для норитов, диоритов, встречается в базальтах и в метаморфических породах. Согласно Ю. А. Билибину (1940), гиперстен является показателем «сухости» магматического расплава, когда не могут образовываться ни моноклинные пироксены, ни роговые обманки, ни биотит. Гиперстен может кристаллизоваться вплоть до конечных продуктов дифференциации — чарнокитов.

В «мокрых» магмах, согласно Билибину, вместо гиперстена и ортоклаза образуются биотит и кварц:



Если концентрация потенциального гиперстена велика, то кристаллизация биотита начинается очень рано. Гиперстен, содержащей много Fe<sup>2+</sup>, служит показателем восстановительной среды:



Ромбические пироксены в ряду десиликации (по Билибину) стоят на первом месте, превращаясь в оливин, далее альбит превращается в нефелин, при еще большем дефиците SiO<sub>2</sub> вместо ортоклаза образуется лейцит и лишь в последнюю очередь десилицируются кальций-со-

держающие моноклинные пироксены, образующие при этом мелилит (Ca, Na)<sub>2</sub> (Al, Mg) (Si, Al)<sub>2</sub> O<sub>7</sub> (из авгита) или вместо диоксида образуется более бедный SiO<sub>2</sub> монтчеллит.

Таким образом, вхождение кальция в состав пироксена способствует повышению его устойчивости против десиликации, одновременно вызывая морфотропию из ромбической сингонии в моноклинную.

Моноклинные пироксены представляют собой по составу и условиям образования значительно более пеструю группу. Для них характерно присутствие кальция, причем беднее всех кальцием пижонит (Mg, Fe)<sub>7</sub> Ca (Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>4</sub>, не без основания иногда называемый «магнезиальным диоксидом». Через клинозистатит и пижонит осуществляется химическая связь ромбических пироксенов с моноклинными. В ромбических пироксенах содержание кальция зависит от температуры их образования. Состав моноклинных пироксенов не постоянен из-за очень часто встречающихся изоморфных (преимущественно гетеровалентных) замещений Ca—Na, Al—Si и других, поэтому для их характеристики, помимо химического анализа, необходимо определять оптические константы.

Если в ромбических пироксенах в качестве изоморфных примесей чаще всего присутствуют изовалентные Mn<sup>2+</sup> (в ромбических выше, чем в моноклинных), Co, Ni, Zn и реже в небольшом количестве Mg—Si замещается гетеровалентно Al—Al (в метаморфических породах), то в моноклинных пироксенах часты гетеровалентные замещения на Ti<sup>4+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> (например, в хромдиоксидах Mg<sup>2+</sup> замещается Cr<sup>3+</sup>, одновременно Ca<sup>2+</sup> замещается Na<sup>+</sup>).

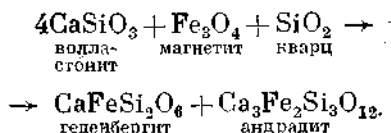
Пироксены с повышенным содержанием V<sup>3+</sup> называются лаврови-

тами. Содержание указанных примесей в моноклинных пироксенах много выше, чем в ромбических.

Моноклинные пироксены выкристаллизовываются из расплава позже ромбических, часто безреакционно их обрастая, но иногда и корродируя. Очень часто кристаллизация из расплава ромбического пироксена (бронзита) и моноклинного (энстатит-диопсида) происходит одновременно. В дальнейшем магнезиальность пироксенов уменьшается, увеличивается их железистость, в меньшей степени уменьшается их известковистость.

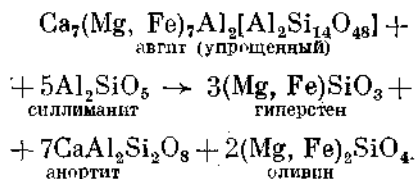
В щелочных гипербазитах может присутствовать только один моноклинный кальцийсодержащий пироксен; гиперстен десилицируется, вместо него образуется оливин, а  $\text{SiO}_2$  уходит на альбитизацию нефелина. Авгиты таких пород бывают обогащены  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  по сравнению с моноклинными пироксенами толеитовых пород. В гипербазитах, бедных  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вместо авгита образуется диопсид-геденбергит.

Диопсиды и геденбергиты особенно характерны для скарновых месторождений. Если скарн развивается по доломиту, то охотнее образуется диопсид, а геденбергит охотнее развивается в железорудно-скарновых месторождениях за счет реакции:



Авгит образует непрерывный ряд твердых растворов как с диопсид-геденбергитом, так и с эгирином. Диопсид в свою очередь в агапитовых щелочных гипербазитах образует ряд минералов серии диопсид-эгирина, но пироксены этого ряда

встречаются реже, чем эгирин-авгитового. Сам по себе авгит представляет собой минерал, в известной степени недосущенный глиноземом, как это следует из упрощенного написания химической реакции:



Но тем не менее авгит образуется в породах, содержащих достаточно много  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : в габбро, оливиновом габбро, диабазах, базальтах. Эгирин-авгиты образуются в нефелиновых сиенитах миаскитового ряда, а в агапитовых нефелиновых сиенитах образуются эгирины и эгирин-диопсиды, часто с повышенными содержаниями  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{TiO}_2$ , но в отличие от эгирин-диопсидов щелочных гипербазитов эти эгирины не содержат  $\text{Cr}^{3+}$ .

Ю. А. Билибин (1946) приводит много ценных сведений, позволяющих шире использовать пироксены в качестве геохимического индикатора.

Он отмечает, что если при больших давлениях (т. е. на значительной глубине) ромбические пироксены кристаллизуются параллельно с моноклинными (диопсид-геденбергит), то ромбические пироксены начинают и заканчивают свою кристаллизацию несколько раньше. При малых давлениях (гипабиссальные и эффузивные породы) вместо ромбических пироксенов образуются моноклинные (клиноэнстатит — нижний-диопсид).

В нормальной базальтовой магме на небольших глубинах эволюция пироксенов протекает от диопсида к клиногиперстену. Диопсид сменя-

ется авгитом, который в свою очередь сменяется салитом и, в зависимости от состава магматического остатка, конечным продуктом является геденбергит, или через эгириносалит кристаллизация доходит до эгирина. В натровых меланократовых породах (нефелинсодержащих базальтах) пироксен представлен титан-авгитом, по лиловой окраске которого в прозрачных шлифах можно судить о присутствии в нем трехвалентного титана.

В. С. Соболевым (1947) было показано, что с увеличением давления на глубине в составе диоксида происходит частичное (примерно на  $\frac{1}{8}$ ) замещение ионов  $Mg^{2+}$  и  $Si^{4+}$  ионами  $Al^{3+}$  и  $Al^{3+}$  с образованием диаллага, т. е. увеличение глиноземистости моноклинного пироксена (с учетом в первую очередь влияния окружающей среды) может при прочих равных условиях служить индикатором глубинности.

*Роговые обманки* (амфиболы) — наиболее близкая к пироксенам группа минералов, отличающаяся от пироксенов постоянным присутствием в своем составе группы (ОН), иногда частично замещаемой фтор-ионом. Это одно уже определяет условия образования амфиболов: в более «влажной» обстановке и при несколько меньшей температуре. Действительно, наблюдения очень часто показывают замещение пироксена роговой обманкой. Роговые обманки, обладают более сложным составом, чем пироксены, но в то же время таких высоких содержаний хрома ( $> 1\%$ ) как в пироксенах, в роговых обманках не встречается (до 0,5%). Содержание  $TiO_2$  в керзунитах превышает (10,33%) наивысшее содержание  $TiO_2$ , зарегистрированное в титан-авгитах (8,97%).

Роговые обманки часто содержат 6—8%  $TiO_2$ , тогда как большинство пироксенов содержат  $< 6\%$   $TiO_2$ . Имеются хлорсодержащие амфиболы (из содалитовых сиенитов).

Переход от ромбического антофиллита к моноклинному куммингтониту, согласно Уиттекеру (1960), обусловлен большим размером иона  $Fe^{2+}$ , чем  $Mg^{2+}$ . До состава  $Mg_4Fe_3^{2+}Si_8O_{22}(OH)_2$  сохраняется ромбическая решетка антофиллита, а при более высоком содержании железа ( $\frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+}+Mg} \geq 43\%$  моль) ромбический антофиллит переходит в моноклинный куммингтонит.

Вопросам изоморфных замещений в амфиболах были посвящены работы Г. Чермака (1871 г.), В. Кунитца (1930 г.), Д. П. Григорьева (1935—1939 г.), Н. Сундиуса (1946 г.), Мияширо (1957 г.), С. П. Кориковского (1966) и других исследователей. Естественно, большой вклад внесли петрографы, благодаря работам которых возможно установить закономерность между составом горной породы и составом роговой обманки. Некоторые роговые обманки встречаются только в метаморфических породах — такие, как глаукофан (устойчив только при высоком давлении) и еще более глиноземистый гастальдит. В кристаллических известняках отмечаются эденит, паргасит и тремолит, в магматических никогда не бывает актинолита (по В. Н. Лодочникову), тогда как базальтическая роговая обманка и отчасти баркевикит кристаллизуется в основных эффузивах (в андезитах, базальтах, некоторых лампрофирах).

Роговообманковые граниты встречаются реже биотитовых. Это — известково-щелочные (олигоклазовые) граниты. Входящая в их состав обыкновенная роговая обманка, бед-



ная глиноземом и щелочами, часто встречается в сростаниях с биотитом (мусковит в роговообманковых гранитах всегда отсутствует). Роговые обманки из некоторых гранитов обогащены железом и приближаются по составу к феррогастингситу. Содержание железа определяется содержанием  $\text{SiO}_2$  в породе. В щелочных гранитах роговая обманка бывает представлена арфведсонитом или рибекитом.

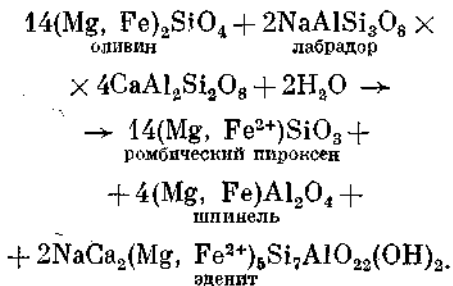
Обыкновенная роговая обманка характерна для диоритов, кварцевых диоритов, сиенитов и граносиенитов. Почти мономинеральные роговообманковые магматические горные породы горблендиты бывают представлены роговой обманкой керзутит-гастингсового ряда.

Амфиболиты, образовавшиеся метаморфическим путем, состоят преимущественно из амфибола и плагиоклаза и иногда небольшого количества кварца. Амфибол в них представлен обыкновенной роговой обманкой, актинолитом, антофиллитом или куммингтонитом, или глаукофаном (в соответствующей метаморфической фации кристаллических сланцев).

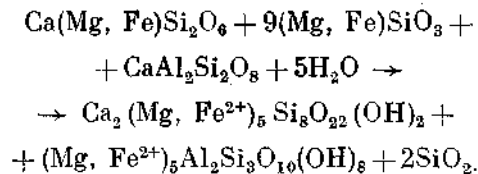
В основных горных породах в эпимагматическую стадию наблюдается процесс уралитизации пироксенов (авгита или диопсида). Под уралитом петрографы понимают обыкновенную или актинолитовую роговую обманку (а также куммингтонит), образующую полную псевдоморфозу по пироксену, а не агрегат зерен амфибола, метасоматически заместившего пироксен (Лодочников, 1933).

У. А. Дир, Р. А. Хауи, Дж. Зусман (1965) приводят многочисленные химические реакции постмагматического образования амфиболов в основных горных породах за счет слагающих их минералов. Так, в оли-

виновом габбро и троктолитах роговая обманка и шпинель образуют реакционную кайму между оливинном и плагиоклазом:



Реакция, протекающая при участии воды между пироксенами и анортитом, приводит к образованию актинолита, хлорита и кварца:



Для контактово-метаморфических известковых пород характерен тремолит, а в рудоносных (магнетитовых) скарнах при соответствующих условиях образуется грюнерит.

С. П. Кориковский (1966) роговые обманки рассматривает как смесь четырех (в разной степени железистых) компонентов: тремолита, гастингсита, эденита и чермакита (1966). Он приводит поля составов амфиболов из диоритов и габбро-диоритов, из нефелиновых сиенитов и из щелочных габброидов и базальтоидов. Для каждой из этих пород им выводится состав среднего амфибола для данной породы.

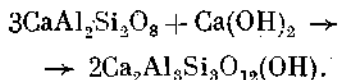
Несколько особняком стоят щелочные роговые обманки агпайтовых нефелиновых сиенитов: арфведсонит, рибекит, катафорит, экерманит. Так как минералы переменного состава

отражают состав той среды, из которой они выделились, то роговые обманки являются чувствительным индикатором повышенной концентрации в окружающей среде щелочей, кальция, магния, железа и содержат эти элементы в повышенных количествах.

Так, если в актинолите  $\text{Ca}_3 \cdot (\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Si}_3\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  один Si заменить на NaAl, получим железистый эденит  $\text{NaCa}_3(\text{Mg}, \text{Fe})_5 \cdot \text{Si}_7\text{AlO}_{22}(\text{OH})_2$ . При дальнейшей замене MgSi на 2Al получаем гастингсит, в котором заменяя NaMg на Al — получаем чермакит  $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ .

Эпидот  $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$  представляет собой ряд изоморфных смесей, начиная от чистого цоизита  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$  (ромбической сингонии, содержит не более 5%  $\text{Fe}^{3+}$  компонента  $\text{Ca}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$  (*fs*) через моноклинный клиноцоизит (5—10% Fe-компонента) и до собственно эпидота (10—40% *fs*) — или 4,43—17,71%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Однако известны эпидоты с 53% *fs* = 23,42%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Чистый железный компонент *fs* с 44,23%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в природе не встречается.

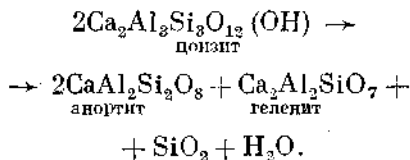
Как следует из состава, эпидот образуется в известковых средах с оптимальным отношением  $\text{Ca} : \text{Al} = 2 : 3$ , т. е. где для образования анортита, как показывал А. Е. Ферсман, не хватает  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Или, иначе, состав эпидота (цоизита) может быть выражен как соединение трех молекул анортита с одной молекулой  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :



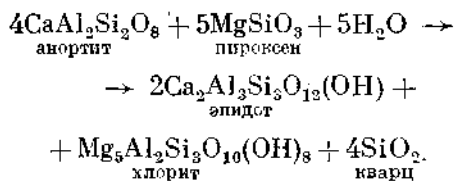
«Известково-агпаитовый» характер эпидота находится в противоречии с его парагенезисом с такими

плюмазитовыми минералами, как хлорит и мусковит. Однако это легко объясняется тем, что Al в эпидоте имеет координационное число 6 (располагаясь в центре алюмоокислородных октаэдров), т. е. алюминий играет роль катиона (как и  $\frac{2}{3}$  Al в мусковите), и эпидот это не алюмосиликат, а силикат Ca и Al и имеет структурную формулу  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Fe}^{3+} \cdot [(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})]$ . В ней содержится  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  16,53%.

Очень важно присутствие в эпидоте группы (OH), т. е. в отсутствии паров воды эпидот образоваться не может или, что то же, при недостатке давления и при повышенных температурах имеет место химическая реакция дегидратации и разложения:



Роль воды в сопряженной реакции образования эпидота и хлорита (очень часто встречающейся в природе ассоциации) отчетливо видна из приводимой (в упрощенном виде) Файфом, Тернером и Верхогеном реакции:



Эпидот образуется при более низком давлении и более низкой температуре, чем цоизит. Однако Стренс при 2000 бар установил, что цоизит (4% Fe-компонента) устойчив до 525°С, клиноцоизит до 585°С и эпидот (35% Fe-компонента) до 630°С. А. Штайером (1966) эпидот гидро-

термального генезиса был обнаружен в лавах, где трудно ожидать высокие давления. Диапазон образования эпидота достаточно широк. Эпидот может образоваться как из минералообразующего флюида в постмагматическую стадию при температурах 700—400° С и давлениях в первые тысячи атмосфер (экспериментальные данные), так и в результате преобразования основных плагиоклазов, авгита и глиноземистых амфиболов. Эпидот — обычный минерал геденбергит-андрадитовых скарнов, но встречается также в эффузивных породах (андезитах и даже туфах). Прекрасные кристаллы эпидота встречаются в жилах альпийского типа, эпидот является типоморфным минералом для амфибол-эпидотовой фации метаморфизма. Эпидозит — почти мономинеральная порода, состоящая из этого минерала. Парагенезис эпидота с цоизитом Стренс объясняет как результат диспропорционирования (разложения на крайние составляющие) клиноцоизита.

Высокое содержание железа наблюдается в геденбергито-андрадитовых скарнах, значительно менее железисты эпидоты, образовавшиеся за счет плагиоклазо-роговообманковых ассоциаций. В отличие от ряда других минералов переменного состава, в эпидоте может быть высокое содержание специфического компонента, дающее ему новое название. Так, розовые, богатые марганцем эпидоты называются пьмонтитами, редкоземельный эпидот представляет собой самостоятельный минерал ортит, а обогащенные хромом (до 6,8% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ярко-зеленые эпидоты называются тавмавитами.

При более высоких содержаниях Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вместо эпидота образуются анортит или кальциевые цеолиты

(типа десмина или шабазита). Незначительным избытком несвязанных с глиноземом щелочей эпидот разлагается с образованием альбита, цеолитов, кальцита, гематита и т. д. Фосфатный анион, отнимая от эпидота кальций, приводит к образованию апатита и образовавшихся из него алюмосиликатных минералов, но углекислота, видимо, его не разлагает, так же, как и сульфидный анион (судя по частой ассоциации эпидота с кальцитом, халькопиритом и пиритом).

Восстановительная среда (Стренс, 1965) способствует превращению Fe-компонента эпидота в геденбергит.

*Группа слюд* охватывает собой представителей весьма разнообразного состава (магнезиальный флогопит, литиевый лепидолит, железистый ашпит и т. д.). Здесь рассмотрим только биотит  $K(Mg, Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2$  как наиболее богатую изоморфными примесями слюду, где Mg и Fe<sup>2+</sup> могут в значительной степени замещаться Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, частично V<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, а K<sup>+</sup> иногда в ощутимых количествах замещается Ba<sup>2+</sup> и в небольших пределах замещается Rb и Tl. Е. Б. Знаменским (1957) было показано, что главным носителем титана в гранитоидах является биотит, содержащий до 77,5% всего титана горной породы.

Биотит является очень распространенным минералом магматических, преимущественно алюмосиликатных пород (гранитоиды, некоторые слениты), многих метаморфических и метасоматических пород, образуя парагенезисы с очень многими минералами.

С. Р. Нокколдсом (1947) собраны анализы 77 биотитов из самых различных парагенетических ассоциаций.

СРЕДНИЙ СОСТАВ БИОТИТОВ (ВЕС. %) ИЗ РАЗНЫХ ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИХ АССОЦИАЦИЙ

Компоненты	Все биотиты (среднее из 77)	Биотиты с мусковитом (среднее из 12)	Биотит без мусковита (среднее из 21)	Биотит с амфиболом (среднее из 18)	Биотит с пироксеном и оливином (среднее из 12)	Биотит из щелочных пород (сред- нее из 14)
SiO <sub>2</sub>	36,13	35,84	35,36	35,98	38,98	35,25
TiO <sub>2</sub>	3,23	1,98	3,42	3,34	3,76	3,41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,34	19,62	16,07	14,57	13,10	13,49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,99	3,68	2,93	4,21	3,73	5,91
FeO	16,98	16,88	19,72	16,37	7,82	21,94
MnO	0,41	0,36	0,46	0,34	0,09	0,78
MgO	9,89	6,53	7,99	11,46	18,01	6,64
CaO	0,51	0,73	0,53	0,60	0,54	0,17
Сумма (без щело- чей воды и фтора)	86,48	85,62	86,48	86,87	86,03	87,59

Результаты произведенных нами подсчетов среднеарифметических содержаний по выделенным их группам (не рассматривая щелочи, воду и фтор) приводятся в табл. 29.

Однако в этих средних значениях нивелируются и исчезают многие характерные особенности составов минералов, поэтому из этих же ассоциаций приведем наиболее характерные анализы биотитов (табл. 30).

Из табл. 29 можно сделать следующие выводы: MgO меньше всего в биотитах с мусковитом, немного выше — в биотитах из щелочных пород, еще выше — в парагенезисе с роговой обманкой (5—13%) и более всего — в ассоциации с оливином и пироксеном (12—25%). В этой ассоциации биотиты бедны Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; но богаты SiO<sub>2</sub>.

FeO меньше всего в биотитах из ассоциации с пироксеном и оливином (3—10%); с роговой обманкой

(13—18%); только биотит из (гранитов 14—26% в ассоциации с мусковитом 17—21% и из щелочных пород 18—30%).

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в биотите из пород с пироксеном и оливином 1,5—3%; с мусковитом 0,66—9,12; только биотит из гранитов 3%; с роговой обманкой 3—5%; в биотите из щелочных пород 4—8%.

TiO<sub>2</sub> в ассоциации с мусковитом 1,98 (среднее из 12 анализов); отдельно биотит из гранитов 2,5—3,5%; с роговой обманкой 2—4%; в биотите из щелочных пород 1,5—5%; с пироксеном и оливином 3—5%.

Л. В. Дмитриев, Р. П. Котина, Р. П. Моисеева отмечают увеличение коэффициента железистости ( $\frac{Fe^{2+}}{Mg}$ )

в ряду нормальных по щелочности пород в направлении дифференциации от основных к кислым. В био-

ХАРАКТЕРНЫЕ АНАЛИЗЫ БИОТИТОВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИХ АССОЦИАЦИЙ (НОКОЛЬДС, 1947)

Компоненты	Из мадпуллита (Морозенч, 1930 г.)	Эпидио-эпидио-спельной монети-нит; Катшенбуель, Оденвалд (В. Кунитц, 1936 г.)	Из миссисипи: Урал (В. Кунитц, 1924 г.)	В ассоциации с оливковым диопсидом (Нимберг-авитом (Нимберг-авит); Кат-Провинция, (Виллхаме, 1932 г.)	Кваццери диорит с розовой обманкой; Аласака, Япония (Тсуубой, 1938 г.)	Безмусковитовый пегматит; Аласака, Брукс-Маунтин Коаст, 1944 г.)	Из грейенов с топазом и мусковитом; г. Мурн Сев. Ирландия (Нон-кольдс и Ратч, 1933 г.)
SiO <sub>2</sub>	35,86	36,19	33,07	40,16	35,51	37,01	39,60
TiO <sub>2</sub>	2,30	8,79	3,84	0,45	3,07	0,02	0,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,99	14,57	16,32	12,65	15,80	15,89	22,80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,10	0,67	5,97	5,52	2,95	Следы	0,79
FeO	22,03	11,38	22,46	4,39	18,87	30,16	20,98
MnO	2,57	—	—	0,03	0,35	1,01	0,29
MgO	6,53	14,96	5,85	22,68	9,52	0,22	0,46
CaO	Следы	—	0,26	0,24	0,35	0,10	1,52
Li <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	1,01	Нет
Na <sub>2</sub> O	1,02	0,79	0,87	Нет	0,26	0,58	Следы
K <sub>2</sub> O	8,56	8,52	7,92	9,62	9,40	9,02	8,95
H <sub>2</sub> O	1,87	2,47	3,87	3,00	3,13	1,92	2,93
F	0,66	—	—	—	—	3,88	2,03
$\Sigma$	100,52	98,34	100,43	98,74	99,31	100,82	100,56

титах из щелочных пород отношение  $\frac{Fe^{2+}}{Mg}$  еще выше. По этим авторам, для биотитов пород нормального ряда  $\frac{\sum (Fe^{3+} + Ti^{4+})}{\sum (Fe^{2+} + Mg^{2+})} \cong 0,154$ , тогда как в биотите из щелочных пород около 0,25. Они отмечают, что «в породах нормального (по щелочности) ряда с увеличением содержания  $Fe^{2+}$  в координации 6 увеличивается содержание  $Al^{3+}$  в координации 4. Такое изменение состава биотита не нарушает стабильности его структуры, так как при этом происходит уравнивание  $Fe^{2+}$  (более электроотрицательного, чем магний) алюминием, являющимся менее электроотрицательным, чем  $Si^{4+}$ ».

А. А. Предовский, В. П. Петров, О. А. Беляев (1967) изучили содер-

жание микроэлементов Zn, Ni, Co, Cr, V, Ga, Be, Ba, Sc в биотитах из метаморфических пород ладожской серии и пришли к следующим выводам:

1) увеличение или уменьшение содержания этих элементов в породе соответственно сказывается на их содержании в биотите;

2) чем больше биотита в породе, тем соответственно ниже в нем концентрация микроэлементов;

3) если в парагенезисе с биотитом находится минерал, обладающий большей изоморфной емкостью в отношении того или иного элемента, это приводит к снижению содержания этого элемента в биотите (например, Zn и Ga сильнее концентрируются в ставролите, чем в биотите, а скандий избирательно концентри-

руется в гранате, тем самым биотит им объединяется);

4) содержание микроэлементов зависит от условий регионального метаморфизма.

Так при переходе от эпидот-амфиболитовой фации к амфиболитовой содержание Co и Ni увеличивается, а Zn, Ga, Cr, V уменьшается, несмотря на то что минеральный состав остается почти одинаковым. Эти авторы отмечают, что с повышением температуры содержание V и Cr увеличивается, а Zn выходит из биотита и связывается в магнетите.

Б. И. Горошников (1967) для биотитов силлиманит- и корундсодержащих гнейсов и сланцев эпидот-амфиболитовой, амфиболитовой и гранулитовой фаций отмечает избыток алюминия и недостаток кремния, т. е. отношение Si : Al в тетраэдрах менее 3, часто равно 2 и даже немного меньше 2. Железистость биотита  $\frac{\text{FeO}}{\text{FeO} + \text{MgO}} = 26 - 56$  мол. % сильно колеблется, но в основном  $< 50\%$ , т. е.  $\text{Mg}^{2+} : \text{Fe}^{2+} > 1$ . Общая железистость  $\frac{2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}}{2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MgO}}$  изменяется от 31 до 71 мол. %. Чем выше железистость пород, тем выше железистость биотита. Чем выше в биотите содержание  $\text{Mg}^{2+}$ , тем ниже содержание  $\text{Fe}^{2+}$ , а так как с повышением магнезиальности в биотитах возрастает содержание титана, то содержание последнего находится в обратной зависимости от содержания  $\text{Fe}^{2+}$ . Поэтому в ассоциации с железистым биотитом происходит выделение ильменита.

Спектральным анализом в этих биотитах обнаружены в заметных количествах Ba, V, Ni, Co, Cr и следы Cu, Zn, Sc, Be, Zr, As.

Хлориты представляют собой

большую и сложную семью минералов, обладающую разнообразным составом в зависимости от генетических условий и парагенетических ассоциаций. Общая формула для всех хлоритов  $(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_3(\text{OH})_4 \cdot [(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5]$ . В некоторых хлоритах (кеммерерит, кочубейт), связанных своим происхождением с месторождением хромитов или с хромитсодержащими змеевиками, содержится хром (несколько процентов). Пенуит  $\text{Ni}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  — чисто никелевый хлорит, шухардтит — беднее никелем, а пеннантит — аналог тюрингита — содержит около 39%  $\text{MnO}$  ( $\text{Mn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_8(\text{Si}_3\text{Al}_2) \cdot \text{O}_{10}$ ).

Еще Г. Чермаком во второй половине прошлого столетия был расшифрован химический состав хлоритов как изоморфная смесь двух компонентов: серпентинового силиката состава  $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$  (Sp) и амезитового состава  $\text{H}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{SiO}_9 \cdot (\text{At})$ , эквимолекулярная смесь которых изображается как стандартная формула хлорита  $\text{Mg}_5\text{Al}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] \cdot (\text{OH})_8$  в ее современном написании. Учитывая, что хлориты могут содержать до 43%  $\text{FeO}$  и до 48%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , А. Винчелл к компонентам Чермака прибавил еще соответствующие Fe-компоненты.

Хлориты могут быть: 1) первично-интравенчатито-гидротермального, а вернее, гидротермального генезиса (в кварцевых жилах, в пустотах основных пород и т. д.); 2) продуктом вторичных реакций, когда основной плагноклаз и магнезиально-железистый минерал превращаются в результате сопряженной реакции в агрегат эпидота и хлорита или с образованием псевдоморфоз хлорита по биотиту, по авгиту или по роговой обманке; 3) промежуточным минералом, образованным в

## СОСТАВ МАГНЕЗИАЛЬНО-ГЛИНОЗЕМИСТЫХ ХЛОРИТОВ

Минерал	Условный состав	Формула	Содержание			
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	H <sub>2</sub> O
Пеннин	от Sp <sub>3</sub> At <sub>2</sub>	H <sub>20</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>45</sub>	34,7	14,7	37,6	13,0
	до SpAt	H <sub>8</sub> Mg <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>18</sub>	32,5	18,4	36,1	13,0
Клинохлор	от SpAt до Sp <sub>2</sub> At <sub>3</sub>	H <sub>20</sub> Mg <sub>12</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>45</sub>	30,3	22,0	34,7	13,0
	Прохлорит	от Sp <sub>2</sub> At <sub>3</sub> до Sp <sub>3</sub> At <sub>7</sub>	H <sub>40</sub> Mg <sub>23</sub> Al <sub>14</sub> Si <sub>13</sub> O <sub>90</sub>	—	—	—
Корундо-филлит	от Sp <sub>3</sub> At <sub>7</sub> до SpAl <sub>4</sub>	H <sub>20</sub> Mg <sub>11</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>45</sub>	—	—	—	—
	Амезит	от SpAt <sub>4</sub> до At	H <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>9</sub>	21,6	36,7	28,8

результате процессов выветривания; 4) минералами осадочных железных руд (железистые хлориты, такие, как шамозит и тюрингит); 5) типичным минералом некоторых фаций метаморфических пород, в частности хлоритовых сланцев.

Чистые магнезиально-глиноземистые хлориты, согласно Г. Чермаку, составляют следующие виды, выражаемые соотношением *Sp* и *At*. А так как первый компонент содержит 43,5% SiO<sub>2</sub>, а второй только 21,6% SiO<sub>2</sub>, то одним из характерных показателей служит процент содержания в хлорите SiO<sub>2</sub> (табл. 31).

В этих хлоритах содержания SiO<sub>2</sub> максимальные (за счет нехватки воды — вместо 13% бывает 10—12% H<sub>2</sub>O — и других несовершенств состава). По Ф. Махачки, SiO<sub>2</sub> может достигать соответственно (в %): 36, 34 и 30 в прохлорите и 22 в амезите, практически же в пеннине 30—33,7, в клинохлоре 30,4—34,3 в прохлорите 23,5—27,6 и в амезите 20,95—21,4.

Оптически прослеживаются следующие непрерывные ряды хлоритов: I. Антигорит Mg<sub>3</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>](OH)<sub>4</sub> — дженкинсит-брунсвигит-тюрингит Fe<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>[(Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>)O<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub>. II. Пеннин Mg<sub>5</sub>Al[(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub> — делессит-диабантит-афросидерит-даф-

нит Fe<sub>2</sub>Al[(Si, Al)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>](OH)<sub>4</sub>. III. Клинохлор Mg<sub>12</sub>Al<sub>3</sub>[Al<sub>3</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>25</sub>](OH)<sub>20</sub> — пеннин-румифит-рипидолит.

Наиболее железистыми хлоритами являются кронстедтит Fe<sub>3</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup> × [(Si<sub>2</sub>Fe<sup>3+</sup>)<sub>2</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>] и ферроаптигорит (боулингит) Fe<sub>3</sub><sup>2+</sup>[Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>](OH)<sub>4</sub>.

Большой вклад в изучение химии хлоритов и условий их образования внесли работы В. И. Искюль (1917 г.), А. Н. Вишчелла (1936 г.), В. В. Черных, Д. П. Сердюченко (1948 г., 1953 г.), Ж. Орсея (1927 г., 1938 г., 1941 г., 1950 г.), М. Г. Гея, (1954 г.), В. П. Ивановой (1949 г.), Э. В. Шепнова, Д. М. Рой и в последнее время очень обстоятельные исследования К. Б. Кеппинскаса (1965). Имя выделены следующие парагенетические ассоциации хлоритов: 1) в серпентинитах и тальк-магнезитовых месторождениях, 2) в измененных ультрабазитах, 3) в никеленосной коре выветривания, 4) в высокоглиноземистых десилицированных породах в гипербазитах и эписланцах (в ассоциации с корундом, диаспором и маргаритом), 5) в контактово-метасоматических породах в парагенезисе с гранатом и эпидотом, включая хлориты, 6) в хлоритовых сланцах кварцевых жилах и гранитах, 7) в основных изверженных породах, 8) в осадочных железных рудах и песчаниках,

с лимонитом, сидеритом и др., 9) в полиметаллических месторождениях, 10) в медных месторождениях, 11) в сульфидно-касситеритовых месторождениях.

Пеннин — существенно магнезиальный хлорит характерен для мезовиково-талковых пород гидротермальных выделений в жилах альпийского типа (по Ф. Махачки). По Д. М. Шилину и В. П. Ивановой, пеннин — клинохлор — прохлорит типичны для гидротермальных сфалерито-галенитовых месторождений.

Богатые магнием хлориты, как это ни парадоксально, встречаются в магнетито-гематитовых месторождениях. Наиболее беден глиноземом (по К. Б. Кепижинскому) диабантит (магнезиально-железистый хлорит) из диабазов.

Лейхтенбергит (безжелезистый клинохлор) встречается в магнезиально-карбонатных скарнах и образует псевдоморфозы по флогопиту. Клинохлор (по Г. П. Барсанову) характерен для поздних по времени образования гидротермальных жил с кварцем, кальцитом и эпидотом, а также, согласно Ф. Махачки, служит главной составной частью хлоритовых сланцев, образуя в пустотах друзы.

Прохлорит — более богатый глиноземом и несколько более железистый, не образует хороших кристаллов, обычно плотный. Входит в состав хлоритовых сланцев, образует псевдоморфозы по авгиту и роговой обманке, наиболее железистый и глиноземистый хлорит из полиметаллических месторождений. Прохлорит с еще более железистым рипидолитом встречается в оталькованной породе из измененных богатых магнием ультраосновных пород (эффузивов), в трещинах в амфиболите, а также встречается в кристалле горного хрусталя.

Рипидолит и румфит — магнезиально-железистые хлориты (по Шилину и Ивановой, 1954) встречаются в медноколчеданных и халькопиритно-пирротиновых месторождениях, в золото-кварцевых жилах. Рипидолит встречается в хрусталеносных жилах, в кварц-эпидотовых жилах в эпидозитах.

Стриговит и афросидерит (по А. Е. Ферсману) встречаются в пегматитах в качестве новообразования (после геофазы *g*). Стриговит — обогащенный кремнеземом хлорит — образует тонкие налеты на минералах в пустотах гранита.

Афросидерит с более магнезиальным диабантином и более глиноземистым делесситом находятся в пустотах и жилах основных изверженных пород: базальтов, мелафиров, порфиритов. Афросидерит замещает собой как биотит, так и куммингтонит.

Брунсвитит (глиноземистый афросидерит) встречается в пустотах в габбро.

Очень железистые хлориты типа тюрингита характерны для сульфидно-касситеритовых месторождений. Высокая железистость тюрингита, афросидерита и дафнита в месторождениях, образованных растворами, содержащими  $\text{HS}^-$  и  $\text{S}^{2-}$ -ионы (которые способны связывать железо в пирротин и пирит, отнимая его от других минералов), также неожиданна, как и очень низкая железистость хлоритов, образовавшихся из очень богатой железом среды магнетитовых месторождений.

Дафнит, бавалит и тюрингит встречаются в железистых песчаниках в парагенезисе с сидеритом, лимонитом, магнетитом и другими минералами железа. Дафнит известен также в прожилках в лептохлорит-бокситовой породе (Соболева, 1938).



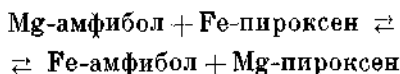
Корундофиллит ассоциирует с корундом и шпинелью, тогда как амезит — с диаспором.

Л. Л. Перчуком (1967) был использован принцип полевошпатового термометра Барта и на основании опубликованных данных и произведенных расчетов физико-химических равновесий выявлены следующие закономерности (касающиеся большинства рассмотренных выше минералов).

1. При повышении температуры с более известковистым плагиоклазом будет менее кальциевый амфибол.

2. При неизменяющемся химическом составе системы с повышением температуры и давления возрастает магнезиальность граната за счет уменьшения магнезиальности амфибола. С понижением температуры увеличивается магнезиальность биотита за счет увеличения железистости граната;

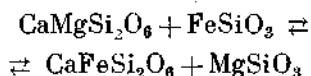
3. С возрастанием температуры и давления равновесие



сдвигается вправо, т. е. магнезиальность пироксена возрастает за счет магнезиальности амфибола, а железистость — наоборот;

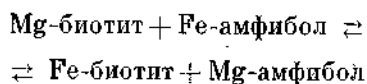
4. При увеличении температуры и давления в равновесии со все более магнезиальным пироксеном будет находиться все более железистый биотит, а при понижении этих параметров — наоборот, будет увеличиваться железистость пироксена и магнезиальность биотита;

5. В равновесии клинопироксен  $\rightleftharpoons$  ортопироксен при постоянстве состава системы и давления с возрастанием температуры реакция



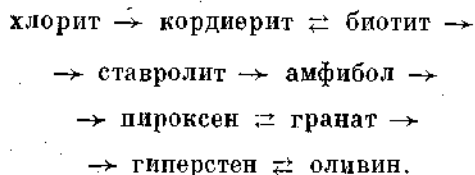
постепенно сдвигается вправо. При переменном составе системы и при постоянном давлении при увеличении температуры магнезиальность ортопироксена возрастает по отношению к магнезиальности клинопироксена;

6. С возрастанием температуры обратная реакция



постепенно смещается вправо.

Л. П. Перчук на основании этих и других равновесий выводит ряд возрастающей магнезиофильности породообразующих минералов переменного состава с повышением температуры:



#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Адамс С. Ф. Микроскопическое изучение жильного кварца. В кн.: «Критерии возрастных соотношений рудообразующих минералов по микроскопическим исследованиям». М. — Л., Гореолнефтиздат, 1934, стр. 7—41.

Барт Т. В. Ф. Измерения палеотемператур гранитных пород. (Чтения им. В. И. Вернадского). М., Изд. АН СССР, 1962.

Билбиин Ю. А. Минеральные ассоциации магматических горных пород. Изв. АН СССР, сер. геол., № 2, 1940.

Билбиин Ю. А. Эволюция пироксенов в процессе кристаллизации щелочных магм. Зап. Всесоюз. минер. об-ва, 75, № 3, 1946.

Горошиников Б. И. Биотиты высокоглиноземистых пород докембрия Украины. Минер. сб. Львовского ун-та, 21, № 2, 1967.

Григорьев Д. П. Онтогения минералов. Изд. Львовского ун-та, 1961.

- Дана Д. Д., Дана Э. С., Фрондель К. Система минералогии. Т. 3, М., изд-во «Мир», 1966.
- Дпр У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 2, М., изд-во «Мир», 1965.
- Дмитриев Л. В., Котина Р. П., Моисеева Р. П. Особенности изменения состава биотита и условия его стабильности в гранитоидах равного петрохимического типа на примере Каибского массива. «Геохимия», 1962, № 3.
- Знаменский Е. Б. О распределении титана в гранитах. «Геохимия», 1957, № 2.
- Каменцев И. Е. О положении примесей в структуре кварца. Зап. Всесоюз. минер. об-ва, 94, № 6, 1965.
- Картенко Н. Ф., Сидоренко Г. А., Соломкина С. Г., Дудыкина А. С. О структурных типоморфных особенностях кварца. Минер. сб. Львовского ун-та, 24, № 2, 1967.
- Кежежинская К. Б. Статистический анализ хлоритов и их парагенетические типы. М., изд-во «Наука», 1965.
- Кецховели Д. Н., Шенгелия Д. М. Метасоматические зональные плагиоклазы в Цейском гранитоидном массиве на Северном Кавказе. Докл. АН СССР, 166, № 6, 1966.
- Кориковский С. П. Влияние щелочности на состав кальциевых амфиболов в магматических породах. Докл. АН СССР, 171, № 5, 1966.
- Летников Ф. А., Кац М. Я., Красильников А. В. О вариации плотности кварца из пород различного генезиса. Бюлл. вулканологич. станций, № 43, М., изд-во «Наука», 1967.
- Лодочкиков В. Н. Главнейшие порообразующие минералы. Л. — М., Госгеолразведиздат, 1933.
- Марфуни А. С. Фазовая природа кали-натровых полевых шпатов. Зап. Всесоюз. минер. об-ва, 89, № 6, 1960.
- Перчук Л. Л. Равновесия порообразующих минералов. Автореф. докт. дисс. М., ИГЕМ АН СССР, 1967.
- Предовский А. А., Петров В. П., Беляев О. А. Геохимия рудных элементов метаморфических серий докембрия. Л., изд-во «Недра», 1967.
- Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Изд. Львовского гос. ун-та, 1947, стр. 331.
- Ферсман А. Е. Пегматиты. 3-е изд. М., Изд-во АН СССР, 1940.
- Цветков А. И., Ершова З. П., Матвеева Н. А. О синтезе силиката хрома, аналогичного оливиу. Изв. АН СССР, сер. геол. № 2, 1964.
- Штайнер А. О находке гидротермального эпидота в Вайракей, Новая Зеландия. Изв. АН СССР, сер. геол., № 1, 1966.
- Bowen N. L., Tuttle O. F. The system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{H}_2\text{O}$ . J. Geol., 58, 1950, N 5.
- Boyd F. R., England J. L. The rhombic enstatite-clinoenstatite inversion. Carnegie Inst. Ann. Report, 1964—1965.
- Nockolds S. R. The relation between chemical composition and paragenesis in the biotite micas of igneous rocks. Amer. J. Sci., 245, 1947, N 7.
- Polderwaard A. The relationship of orthopyroxene to pigeonite. Miner. Mag., 28, 1947, 164—172.
- Ramberg H. Chemical bonds and distribution of cation in silicates. J. Geol., 60, 1952, N 4.
- Spencer E. The potash-soda feldspars. Miner. Mag., 25, N 162, 1938.
- Strens R. G. J. Stability and relation on the Al—Fe epidotes. Miner. Mag., 35, N 271, 1965.
- Tsuboi Seitaro. Paragenetic relations of plagioclases and biotites in some granitic rocks. Intern. Geol. Congress, Report of the 16 Session, USA 1933, vol. I, 387—390, Washington, 1936.
- Whittaker E. J. W. The crystal chemistry of the amphiboles. Acta Crystal., 13, 291, 1960.

# Часть III

## ГЕОХИМИЯ ЭКЗОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

### Глава IX

#### ПРОЦЕССЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ

##### 1. ПРОЦЕССЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

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

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

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

Начинается новый цикл миграции химических элементов, резко отличный от их миграции в эндогенных

условиях, новые формы соединений, новые сочетания химических элементов.

Согласно Г. Тиррелю (1932), процессы разложения горных пород и минералов состоят из растворения, окисления, гидратации и карбонатазации.

Таким образом, химическими агентами выветривания служат вода как растворитель и оказывающая гидролизующее действие;  $O_2$  и небольшие количества  $O_3$  и  $H_2O_2$  (результат грозовых разрядов) и  $CO_2$ , с  $H_2O$  дающая  $H_2CO_3$ .

Результатом этих процессов являются: растворимые вещества; нерастворимые осадки — измененные минералы; неизмененные минералы. Внимание геохимии привлекают два первых.

Процессам выветривания, естественно, способствует трещиноватость горной породы и ее структура. Крупнозернистые породы выветриваются легче, чем мелкозернистые. В полярных условиях и в условиях безводных пустынь процессы дезинтеграции преобладают над процессами химического выветривания, в условиях же теплого влажного климата

резко преобладают процессы химического выветривания.

В отличие от эндогенных процессов, часто ограниченных определенными стадиями, процессы выветривания протекают непрерывно, пока первоначальная порода полностью не превратится в продукты выветривания. Они начинаются гидролизом: выщелачиванием катионов K, Na, Ca и замещением их водородом.

Скорость выветривания зависит от ряда факторов.

1. Химический состав выветривающейся породы. Почти мономинеральные уртиты, состоящие на 90% из нефелина, или дуниты, состоящие почти целиком из легко разлагаемого оливина, выветриваются много быстрее, чем породы, кроме этих минералов содержащие полевой шпат, роговую обманку и др.

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

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

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

Пироксены выветриваются легче

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

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

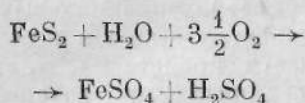
Сравнительно легко выветриваются сульфиды, причем разные по разному, и скорость их <sup>зависит</sup> зависит от их парагенезиса с другими сульфидами, потому что при этом возникают гальванические пары, и в присутствии определенных сульфидов некоторые относительно устойчивые сульфиды начинают особенно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

Легче других выветриваются карбонаты и среди них особенно легко кальцит, который под действием  $H_2O + CO_2$  переходит в растворимый бикарбонат легче, чем другие карбонаты.

2. Присутствие изоморфных примесей в минерале, которые могут играть роль катализатора в процессе выветривания, окисления и растворения минерала. Так, богатая железом, марганцем, кадмием цинковая обманка выветривается заметно быстрее, чем зеленовато-желтые клейофаны, почти не содержащие примесей. Кроме того, изоморфные примеси могут играть и роль «легирующей добавки». Это относится к кобальту, а в окисных минералах — к титану.

3. Парагенетическая ассоциация минералов. В первую очередь это относится к сульфидам, между которыми образуются гальванические пары и присутствие некоторых сульфидов может ускорить или замедлить окисление других.

Дисульфиды, при окислении которых во влажном воздухе образуется свободная серная кислота



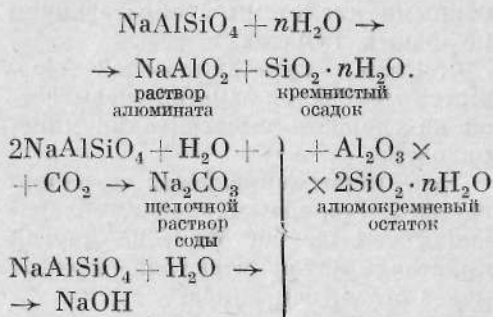
значительно ускоряют разложение горных пород. Нейтрализатором обычно являются карбонаты и в частности кальцит. В образовавшейся при выветривании прита серной кислоте может растворяться апатит, в свою очередь выделяющий фосфорную и фтористо-водородную кислоту (последняя разлагает силикаты, не подвергающиеся воздействию серной кислоты), получается сложный комплекс взаимодействий. Такие стойкие к выветриванию минералы, как магнетит (даже титансодержащий), встречающийся в россыпях, при длительном воздействии серной кислоты растворяется с образованием сульфатов железа.

Образующиеся при таких реакциях соли  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , находясь в водных растворах, усиливают их агрессивность. Под действием этих солей ускоряется разложение горных пород как в результате ионного обмена, в котором участвуют некоторые минералы ( $\text{Na}$ -содержащий силикат  $+ \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ca}$ -содержащий силикат  $+ \text{Na}^+$ ) так и под влиянием кислой реакции среды, характерной для солей слабых оснований, ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ );  $\text{pH}$  их растворов при достаточных концентрациях, реально встречающихся в природе, бывает около трех и ниже.

Помимо кислой реакции среды, высоковалентные катионы малых размеров, например  $\text{Al}^{3+}$ , являются очень хорошими десорбентами. (На этом основании автором в 1946 г. в качестве реагента для фазового,

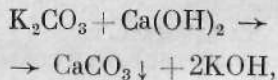
иначе «рационального» или «вещественного» анализа был предложен раствор калиево-алюминиевых квасцов, очень быстро получивший широкое распространение).

Но не только кислые растворы, но и щелочные ускоряют выветривание горных пород. Так, нефелин, выветривающийся по довольно сложной схеме:



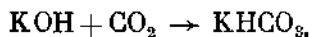
образует щелочные растворы, способные растворять  $\text{SiO}_2$  с образованием щелочных силикатов и переводить в раствор такие амфотерные окислы, как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}$  и др.

Слабые растворы едких щелочей могут образовываться в природных водных растворах и под влиянием освобождающейся из силикатов извести, которая сама по себе, соединяясь с водой, образует щелочной раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Последний, взаимодействуя с натриевыми и калиевыми минералами по вышеприведенной схеме ионного обмена или по реакции в растворе:

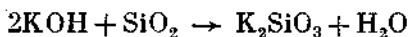


способен привести к образованию свободной едкой щелочи, действующей на многие минералы. Однако надо сразу же оговориться, что растворы едкой щелочи в природе очень недолговечны, потому что они быстро

и жадно поглощают углекислоту воздуха:



реагируют с кремнекислотой силикатов:



и моментально нейтрализуются почвенными кислотами с образованием щелочных гуматов и т. д.

4. Роль кристаллической решетки минералов заметно сказывается на скорости выветривания минералов.

Так, пирит окисляется и разлагается легче, чем марказит, обладающий тем же составом, но другой кристаллической решеткой. Графит менее стоек, чем алмаз.

Еще больше сказывается влияние кристаллической решетки для минералов, построенных из одних и тех же компонентов, но входящих в состав минерала в разных количествах. Так, оливин значительно легче выветривается, чем соответствующего состава ромбический пироксен, потому что оливин построен из свободных кремнекислородных тетраэдров, а пироксен — из кремнекислородных цепочек.

Легкая выветриваемость нефелина обусловлена его тридимитоподобной каркасной структурой, тогда как построенный из тех же компонентов альбит, кристаллизующийся в полевошпатовой структуре, разлагается значительно труднее.

Процесс выветривания главных породообразующих минералов происходит стадийно, т. е. из первоначального минерала не сразу образуются конечные продукты его разложения, а согласно принципу Оствальда образуется ряд промежуточных соединений. Неустойчивые про-

межуточные соединения были названы А. Е. Ферсманом (1914 г.) мутабильными.

Так, выветривание полевых шпатов начинается выносом щелочей и затем части кремнезема, т. е. процессом серицитизации, который сменяется каолинизацией. При соответствующих условиях каолин может также разрушиться с образованием гидроокислов алюминия (боксит) и кремнистых минералов (кварц, халцедон и т. д.). В зависимости от условий могут образовываться галлуазит, аллофан, монтмориллонит и др.

Процесс каолинизации по Ф. В. Чухрову, Б. Б. Звягину, Е. С. Рудницкой, Л. П. Ермиловой происходит при медленном выветривании путем воздействия на большие массы горных пород нисходящих растворов. Галлуазит же образуется «при обильном и длительном увлажнении выветривающихся пород, когда процессы выветривания силикатов идут очень быстро». Галлуазит встречается в зоне окисления сульфидных месторождений и в зонах дробления и интенсивной трещиноватости. Поэтому псевдоморфозы галлуазита по полевым шпатам очень редки, тогда как для каолинита они достаточно часты.

Аллофаны (Чухров и др., 1964) — аморфные стекловатые или землистые минералы непостоянного состава с отношением  $\text{SiO}_2$  к  $\text{Al}_2\text{O}_3$  около единицы, часто меньше (0,74—0,85), но иногда около двух и даже несколько более двух. Они образуются при взаимодействии гидроокиси алюминия с коллоидными кремневыми кислотами. Большинство известных аллофанов образовались в зоне окисления рудных месторождений, но известны также в почвах и в осадочных породах. Аллофаны относитель-

но редки, потому что они подвергаются воздействию различных природных растворителей. Известны переходы от аллофана к галлауазиту.

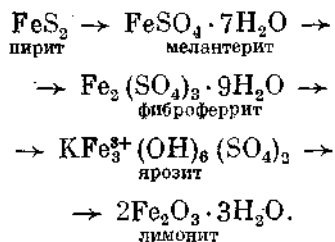
При выветривании оливина образуются змеевик, брусит и магнезит, являющийся таким же конечным продуктом выветривания оливина, как и кремнистые корки в виде рыжеватого (за счет гидроокиси железа) «загара», покрывающие выходы дунита.

Пироксены и амфиболы в зависимости от количества содержащегося в них глинозема образуют тальк или хлорит (а часто вместе образуются тот и другой), лимонит, карбонат (доломит или магнезит) и кремнистые продукты.

Однако и в случае выветривания магнезиально-железистых минералов в зависимости от щелочности или кислотности среды процесс выветривания протекает по-разному. В щелочных условиях остаются в основном лимонит и немного карбонатов магния и кальция, а  $\text{SiO}_2$  выносятся; наоборот, в кислотной среде усиленно развиваются магнезиальные гидросиликаты и гели кремневой кислоты, а железо интенсивно выносятся.

Биотит становится блеклым, теряет калий, железо окисляется, образуется гидробиотит, превращаясь затем в характерный продукт выветривания — золотистые, буроватые чешуйки бауэрита (народное название «кошачье золото»), представляющего собой один из промежуточных продуктов изменения биотита. Конечными являются растворимые соли калия, лимонит, магнезит и кремнистые и глинистые продукты.

Для сульфидов, в частности для пирита, путь вторичных изменений проходит через ряд минералов и заканчивается лимонитом:



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

Аридный тип характеризуется щелочным процессом выветривания, потому что при разложении обычной глубинной горной породы слабая кремневая кислота не в состоянии нейтрализовать освобождающиеся при разложении силикатов  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ . Сухость жаркого воздуха не благоприятствует развитию растительности, скудные растительные остатки быстро окисляются (истлевают), не образуя почвенных кислот. Продукты разложения остаются на месте и только растворимые щелочные соли в какой-то степени уносятся водой. Они увлекают с собой кремнекислоту (в виде растворимых силикатов) и частично глинозем (в виде алюминатов).

Совершенно иначе протекает выветривание в гумидных условиях. Некогда голые скалы покрывались лишайниками, на остатках которых вырастали мхи. Сгнившие их остатки дали развитие почвенному покрову, быстро покрывавшемуся растительностью. Обильные растительные остатки в условиях невысоких температур сгнивали, давая начало почвенным кислотам. Большое количество влаги препятствовало их быстрому окисле-

нию, которое при относительно невысоких температурах протекало много медленнее, чем в аридных условиях. Вместо истлевания происходило гниение.

Присутствующие почвенные (гуминовые) кислоты не только полностью нейтрализуют освобождающиеся при выветривании щелочи, щелочные земли, но связывают в комплексные органические соединения Al, Fe<sup>3+</sup>, Ti, Zr и создают кислую среду, благоприятствующую выветриванию горных пород. Обилие органических соединений создает восстановительные условия, тогда как при аридном выветривании господствуют окислительные процессы, усиленные еще и тем, что в щелочной среде окислительно-восстановительные потенциалы сильно снижаются, благоприятствуя окислению кислородом низших окислов до высших (например Mn<sup>2+</sup> → Mn<sup>4+</sup>), что в условиях кислой среды невозможно, потому что потенциал этой реакции (+1,35 в) выше потенциала разложения воды с выделением кислорода (+1,23 в).

На соотношении среднегодовой температуры и среднегодового количества осадков Р. Ланг (1920) построил диаграммы для всех типов почвообразования, от песков пустынь и до болот тундр (рис. 37). На этой диаграмме для очень сухого и жаркого климата первый сектор соответствует образованию песков пустыни и солончаков, в более влажном, но жарком климате развиваются латериты, в менее жарком — красноземы и в еще более прохладном, при уменьшающейся влажности — сероземы. Красноземы в более влажном климате сменяются буроземом и черноземом, для которого характерно связывание гуминовыми кислотами кальция.

В еще более влажном и более

прохладном климате обилие гуминовых кислот создает характерные для севера кислые почвы. Если щелочное (с выносом кремнезема) аридное выветривание приводит к образованию латеритов, характеризующихся образованием свободных гидроксидов Fe<sup>3+</sup> и Al (для растворения глинозема требуются более щелочные растворы, чем для SiO<sub>2</sub>), то в условиях умеренного климата гуминовые кислоты, связывая щелочи и кальций, не разрушают алюмосиликатную часть горных пород и происходит каолиновое выветривание.

В условиях же очень кислых северных почв каолин и родственные ему минералы становятся неустойчивыми; алюминий, окисное железо и титан переходят в раствор в виде органических (чаще всего комплексных) соединений и остается не реагирующая с гуминовыми кислотами кремневая кислота — образуются подзолистые почвы и в условиях еще более влажного и прохладного климата, где накапливаются большие количества растительного перегноя, образуются болотные почвы.

Необходимо отметить и еще одну особенность процессов выветривания — это увеличение объема за счет окисления, гидратации и карбонатазации и соответственно уменьшение плотности экзогенных продуктов по отношению к эндогенным.

1. В результате только окисления в зоне гипергенеза происходит следующее изменение плотностей (г/см<sup>3</sup>) и, соответственно, увеличение объема:

FeO	5,95	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,26
MnO	5,37	MnO <sub>2</sub>	5,02
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,48	TiO <sub>2</sub>	4,26
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,95	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,36
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,23	CrO <sub>3</sub>	2,70
MoO <sub>2</sub>	6,47	MoO <sub>3</sub>	4,6
UO <sub>2</sub>	10,75	UO <sub>3</sub>	6,0
CoO	6,3	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,18



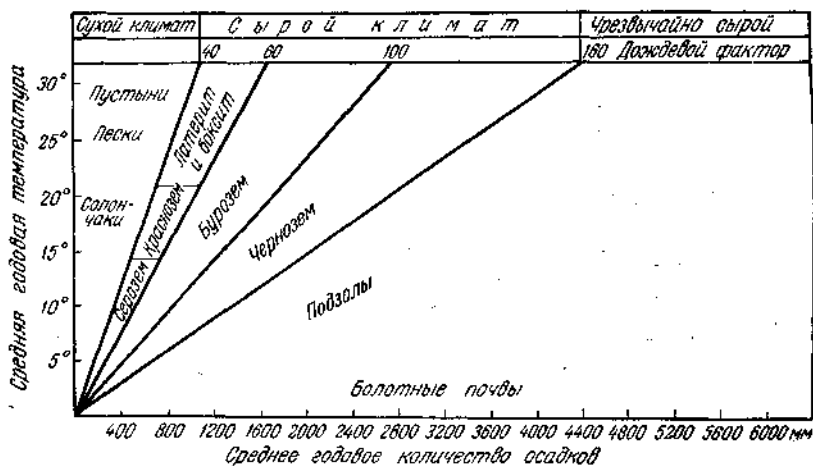


Рис. 37. Схема почвообразования по Р. Лангу

## 2. В результате только гидратации:

Кварц . . . . .	2,65	{ Опал . . . . .	1,9—2,3
Корунд . . . . .	3,96	{ Халцедон . . . . .	2,59—2,64
Гематит . . . . .	5,26	{ Гидрагиллит . . . . .	2,423
Периклаз . . . . .	3,56	{ Лимонит . . . . .	3,6—4,0
		{ Брусит . . . . .	2,39

## 3. Сравним плотности эндогенных минералов с продуктами их выветривания:

Полевые шпаты . . . . .	2,55—2,75	{ Каолинит . . . . .	2,6
Биотит . . . . .	2,7—3,1	{ Галлуазит . . . . .	2,0—2,2
Роговая обманка . . . . .	3,0—3,4	{ Аллофан . . . . .	1,85—1,89
Пироксен . . . . .	3,1—3,6	{ Монтмориллонит . . . . .	2,25
Оливин . . . . .	3,3	{ Хлорит . . . . .	2,6—2,9
Шпидель . . . . .	3,5—4,1	{ Тальк . . . . .	2,7—2,8
Магнетит . . . . .	5,5—6,5	{ Серпентин . . . . .	2,55
Ильменит . . . . .	4,5—5	{ Брусит . . . . .	2,39
Основные плагиоклазы . . . . .	2,7	{ Лимонит . . . . .	3,6—4,0
Пироксены, амфиболы . . . . .	3,2—3,6	{ Лейкоксен . . . . .	< 3,4
Гранаты и т. д. . . . .	3,2—4,3	{ Кальцит . . . . .	2,71
		{ Доломит . . . . .	2,8—2,9
		{ Гипс . . . . .	2,32

Таким образом, в результате процессов выветривания происходит следующее разделение химических элементов.

Щелочи в виде легко растворимых бикарбонатов, сульфатов или хлоридов (конечные стадии эволюции) и даже в виде силикатов (в начальные стадии) выносятся и мигрируют на значительное расстояние, накапливаясь в морских бассейнах при

бессточных соляных озерах. При этом происходит значительное разделение калия и натрия. Калий сильно сорбируется глинистыми минералами и почвами, а натрий в основной своей массе достигает океана.

Кальций и магний в виде бикарбонатов переносятся на меньшее расстояние из-за выпадения их в виде карбонатов при потере растворами

углекислоты, повышении температуры, испарении и т. д.



и значительно дальше могут перемещаться в сульфатных растворах, достигая океана.

Растворенные  $\text{MgCl}_2$  и особенно  $\text{CaCl}_2$ , реагируя с другими солями, часто образуют труднорастворимые осадки. Железо, окисляясь, выпадает в осадок в виде коллоидной гидроокиси. Реже образуются водные гидросиликаты железа (нонtronит и др.). Марганец в нейтральных или слабо щелочных растворах образует  $\text{MnO}_2$ .

Алюминий с кремнеземом образует нерастворимые алюмосиликаты: каолинит, галлуазит, монтмориллонит и бейделлит (отличающийся от монтмориллонита меньшим содержанием  $\text{Mg}$  и более высоким содержанием  $\text{Al}$ ), аллофан и др.

Эти продукты либо могут оставаться на месте, либо в виде мути и взвесей механически переноситься водой на значительные расстояния, попутно избирательно сорбируя из водных растворов те или иные ионы и оседая в бассейнах на известном удалении от берегов.

Наконец, многие акцессорные минералы — циркон, гранат, магнетит, ильменит, топаз, шпинель и другие способны в течение долгого времени выветривания оставаться неизменными и накапливаться в россыпях, образуя «тяжелые шлихи».

## 2. ГЕОХИМИЯ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Процессы выветривания сульфидных месторождений в первую очередь представлены процессами окисления с образованием сульфатов, а характерные для силикатных пород гидратация и карбонатизация в разложении сульфидов не имеют места.

Процессы растворения, которые при разложении силикатных пород сводятся к выщелачиванию более легкорастворимых компонентов, в случае сульфидов следуют непосредственно за окислением, поскольку почти все сульфаты тяжелых металлов, кроме  $\text{PbSO}_4$  и  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , достаточно хорошо растворимы. После этого вступают в действие процессы гидролиза (выпадение в осадок основных сульфатов меди, железа) или гидроокислов железа, висмута и, наконец, обменные реакции с образованием более труднорастворимых карбонатов, фосфатов, арсенатов и так далее.

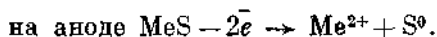
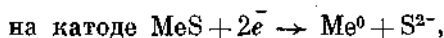
Процесс окисления сульфидных минералов связан с возникновением гальванических пар. Согласно Г. Б. Свешникову и Ю. С. Рыску (1964), «сульфидное рудное тело можно рассматривать как своеобразный сложный гальванический элемент... Катод сульфидного гальванического элемента располагается в верхней части рудной залежи и пространственно совпадает с зоной вторичного обогащения. Анодная часть элемента отвечает области распространения первичных руд». Электронная проводимость сульфидов и присутствие подземных вод, которые на участке сульфидных месторождений обогащены солями и могут содержать некоторое количество свободной серной кислоты, создают условия для протекания электрохимических процессов.

На границе сульфидного минерала (электродного проводника) и ионного раствора создается разность потенциалов, величина которой зависит в первую очередь от окислительно-восстановительных потенциалов сульфид  $\rightleftharpoons$  сульфат,  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$  и т. д., от pH водных растворов, от концентрации  $\text{HS}^-$ -ионов и от химического состава

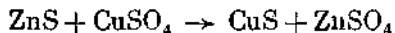
сульфидов и содержащихся в них микропримесей.

Ток переносят электроны, движущиеся в пределах сульфидной за- лежи от анодной части к катодной (Свешников, 1967), анионы движутся от катода к аноду, а катионы — в обратном направлении.

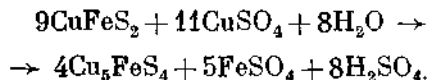
По Г. Б. Свешникову, при этом происходят следующие электрохимические реакции:



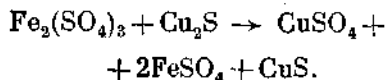
Эти процессы ускоряют процессы окисления сульфидных минералов, но кроме них ускоряют процесс и обменные реакции типа



или реакция образования борнита из халькопирита со значительным выносом железа в виде сульфата:



Сульфат окиси железа является важным окислителем и растворителем в реакциях типа



Еще в 1912 г. В. Г. Готтшалк и Г. А. Бюлер экспериментально установили эмпирический ряд электродных потенциалов сульфидов по отношению к медной проволоке в дистиллированной воде (в  $\phi$ ): марказит +0,37, аргентит +0,23, халькопирит +0,18 до +0,30, энаргит +0,18 до +0,23, молибденит +0,20, ковеллин +0,20, пирит +0,18, борнит +0,17, галенит +0,15, халькозин +0,14, никкелин +0,02, домейкит +0,01, медь  $\pm 0,00$ ,

антимонит —0,17 до —0,60, сфалерит —0,20 до —0,40.

Г. Б. Свешников, исходя из произведений растворимостей наименее растворимых сульфидов  $\text{Ag}_2\text{S}$  ( $5,5 \times 10^{-51}$ ) и  $\text{Cu}_2\text{S}$  ( $1,2 \cdot 10^{-49}$ ), произвел расчет равновесных потенциалов сульфидов для термодинамически равновесных систем при отсутствии влияющих факторов и получил следующий ряд ( $\phi$ ): халькозин +0,64 (по реакции  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{S}^{2-} \rightarrow 2\text{CuS} + 2e^-$ ), аргентит +0,49, метациннабарит +0,46, ковеллин +0,45, галенит +0,22, пирротин +0,2, миллерит +0,11, пирит —0,16, сфалерит —0,33.

Из приводимых данных видно, как в зависимости от метода получаются совершенно разные цифры для одного и того же минерала и отсюда их различные последовательности в рядах. Общим является то, что в присутствии более электроположительного минерала более электроотрицательный окисляется скорее.

Поэтому присутствие медных минералов ускоряет разложение сфалерита, молибденита (согласно Готтшалку и Бюлеру), пирита, что реально и наблюдается. Марказит С. С. Смирнов справедливо назвал «неразлагаемым анодом». С. С. Смирнов на основании большого фактического материала приводит такой ряд убывания скорости растворения и окисления сульфидов: сфалерит — халькозин — пирротин — халькопирит — пирит — галенит — энаргит — аргентит, в обратной последовательности совпадающий с рядом Готтшалка и Бюлера.

Следует оговориться, что изменения pH растворов, присутствие в рудничных водах солей тяжелых металлов, присутствие микропримесей в составе самих сульфидных минералов (Mn или Co или Hg в решетке ZnS должны сильно смещать вели-

чину потенциала) — все это сильно изменяет приведенные величины.

Даже такие факторы, как характер поверхности минерала или габитус его кристаллов (например, кубы, пентагон-додокаэдры или октаэдры пирита), оказывают существенное влияние. Первое до 0,2—0,3 *v*, второе до 0,1—0,15 *v* (по Г. Б. Свешникову). Приведем два примера, которые наблюдал автор.

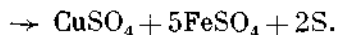
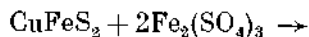
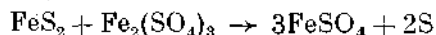
В Березовском месторождении на Урале, к северу от г. Свердловска, в кварцевых жилах можно видеть псевдоморфозы лимонита по кубам пирита, тогда как халькопирит — очень мало изменился.

Там же на Урале, на месторождении Бакрузяк в Башкирии пришлось наблюдать противоположную картину: в массе халькантита (медного купороса), в который превратился халькопирит, были заключены блестящие, совершенно свежие и неизмененные, хорошо образованные пентагон-додокаэдрические кристаллы пирита. Так, в зависимости от условий могут протекать в противоположном направлении электрохимические реакции окисления сульфидов.

Г. Б. Свешников приводит максимальные значения электродвижущих сил (*v*): в колчеданных и медноколчеданных месторождениях до 1,2, в колчеданных месторождениях (где рН вод > 2—3) 0,35—0,7, в сульфидно-никелевых 0,4—0,7, в полиметаллических 0,2—0,5, в сульфидно-касситеритовых — до 0,15 и в месторождениях медистых песчаников — до 0,1.

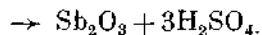
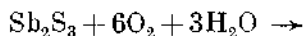
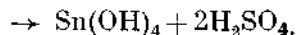
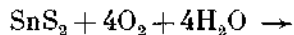
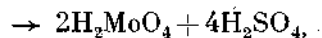
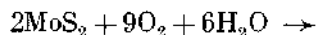
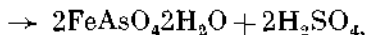
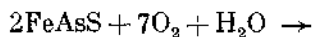
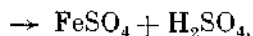
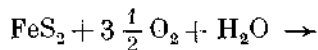
Под влиянием как электрохимических, так и чисто химических процессов окисление сульфидов протекает в определенной последовательности. Кроме того, последовательность окисления сульфидного месторож-

дения как такового в значительной степени определяют геологические факторы: процесс начинается с поверхности и проникает на глубину. Большое влияние оказывает трещиноватость пород и руды. Не только кислород воздуха, но и такие соединения, которыми заканчивается процесс окисления, как, например, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, в растворенном состоянии могут играть роль окислителя:



В отличие от процессов выветривания горных пород процесс окисления сульфидов протекает много быстрее.

Если выветривание горных пород характеризуется, как правило, щелочной реакцией (образование почвенных кислот — это наложенный процесс), то процесс окисления сульфидов характеризуется образованием свободной серной кислоты:



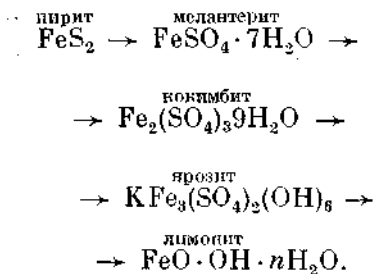
По типу последней реакции окисляются As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Даже

некоторые из соединений типа  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (кокимбит), гидролизуясь, образуют ярозит  $\text{KFe}_3^+(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  и свободную серную кислоту. Не образуют  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $\text{PbS}$  и  $\text{ZnS}$ , переходящие в  $\text{PbSO}_4$  и  $\text{ZnSO}_4$ ;  $\text{CuFeS}_2$ , дающий  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{FeSO}_4$ ;  $\text{Ag}_2\text{S}$ , дающий  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Образовавшаяся свободная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нейтрализуется щелочами и основаниями вмещающих пород, особенно если месторождение залегало в известняках.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  быстро реагирует с жильным кальцитом сульфидных жил, менее быстро разлагает пирротин и сфалерит с выделением сероводорода, а также освобождает из апатита вмещающих пород фосфорную кислоту, являющуюся источником фосфора многочисленных фосфатных минералов зоны окисления (пирроморфит, элит, штрэнгит, торбернит).

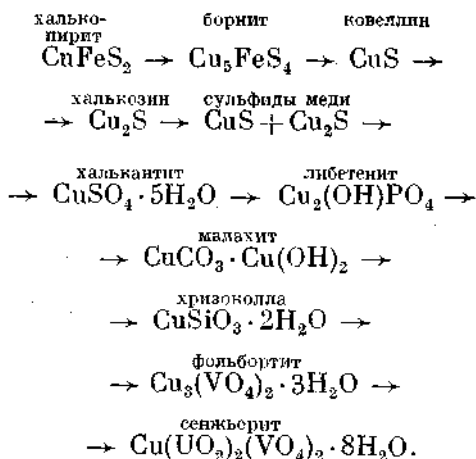
Кислотность рудничных вод может быть значительно выше (рН 2 и ниже), чем наиболее кислых болотных вод (рН 4 и выше). Напомним, что гидролиз 0,1 н раствора  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  начинается при рН 2,48. Ярозит образуется при рН около 4,5, а при более высоких значениях рН (5—6) начинает образовываться лимонит.

Прослеживая геохимические процессы на разных стадиях окисления сульфидного месторождения, можно вывести следующие серии минеральных превращений:

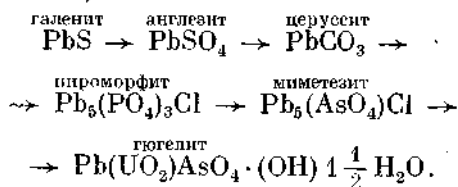
Для железа:



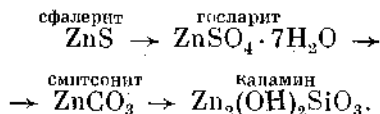
Для меди:



Для свинца:



Для цинка:

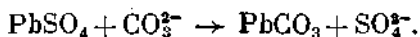


Естественно, что вышеприведенные серии минеральных превращений связаны рядом сопряженных химических реакций.

Так, под действием нейтральных или слабощелочных вод англезит очень быстро переходит в церуссит (в опыте со свежесажженными  $\text{PbSO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  эта реакция протекает буквально мгновенно).

Это обусловлено значительно меньшей растворимостью  $\text{PbCO}_3$  ( $1,1 \cdot 10^{-4}$  в 100 г раствора при 18° С), чем  $\text{PbSO}_4$  ( $3,3 \cdot 10^{-3}$  в 100 г раствора

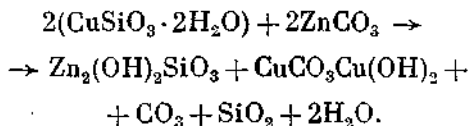
при 18° С), т. е. реакция отчетливо протекает вправо:



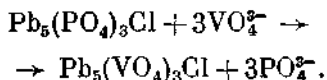
Однако под действием легкорастворимых медных соединений медь отнимает карбонатный анион от свинца



Хризоколла со смитсонитом образуют малахит и каламин



Обратные отношения наблюдаются у меди и свинца в случае фосфатов: не медь у свинца, а свинец у меди отнимает фосфатный анион, т. е. свинецсодержащие растворы, разрушая либетенит и другие фосфаты меди, образуют пироморфит  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ . Фосфатные анионы способны превращать и англезит, и церуссит в пироморфит. В то же время, как показали наблюдения Ф. В. Чухрова, арсенатные анионы немедленно превращают пироморфит в миметезит  $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ , а по наблюдениям автора и ванадатный анион способен к аналогичной реакции с образованием ванадинита:

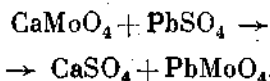


Хотя свинец способен отнимать фосфатный анион даже от окисного железа, о чем можно судить по парагенезису пироморфита с лимонитом, ванадаты кальция и меди в присутствии ионов Pb переходят в ванадинит.

Среди арсенатов самым устойчивым является скородит  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,

а в условиях слабоокислой среды — бедантит  $\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ , представляющий собой, если можно так выразиться, «арсенатный» плюмбобризит. При выветривании молибденита в первую стадию образуется мутабильный очень неустойчивый «короткоживущий» сульфат  $(\text{MoO}_2)_2\text{SO}_4$  который затем быстро переходит в молибдит  $\text{MoO}_3$  в случае молибденит-кварцевых жил, в ферримолибдат  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в условиях кислых рудничных вод или в повеллит  $\text{CaMoO}_4$  в области развития основных пород, известняков или при наличии значительных количеств кальцита в молибденитсодержащих сульфидных жилах.

В присутствии свинецсодержащих растворов повеллит переходит в значительно более труднорастворимый вульфенит  $\text{PbMoO}_4$ . Этот процесс описан Е. М. Янишевским:



По этой же реакции вульфенит образуется и за счет ферримолибдита. Однако под действием ванадатных анионов вульфенит переходит в ванадинит.

Если в сульфидном (в частности, медно-молибденовом) месторождении присутствует настуран, в зоне окисления таких месторождений развиваются ураномолибдаты: моурит  $(\text{UO}_2 + \text{UO}_3)5,5\text{MoO}_3 \cdot 5,3\text{H}_2\text{O}$ , моуранит  $\text{UO}_2 \cdot 3\text{UO}_3 \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 2\text{OH}_2\text{O}$ , которые при дальнейшем окислении переходят (в зависимости от условий) в умохит  $\text{UO}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , пригинит  $\text{U}(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , калькурмолит  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_3 \times \times 8\text{H}_2\text{O}$  или кузинит  $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Несмотря на широкую распространенность халькопирит-молибде-

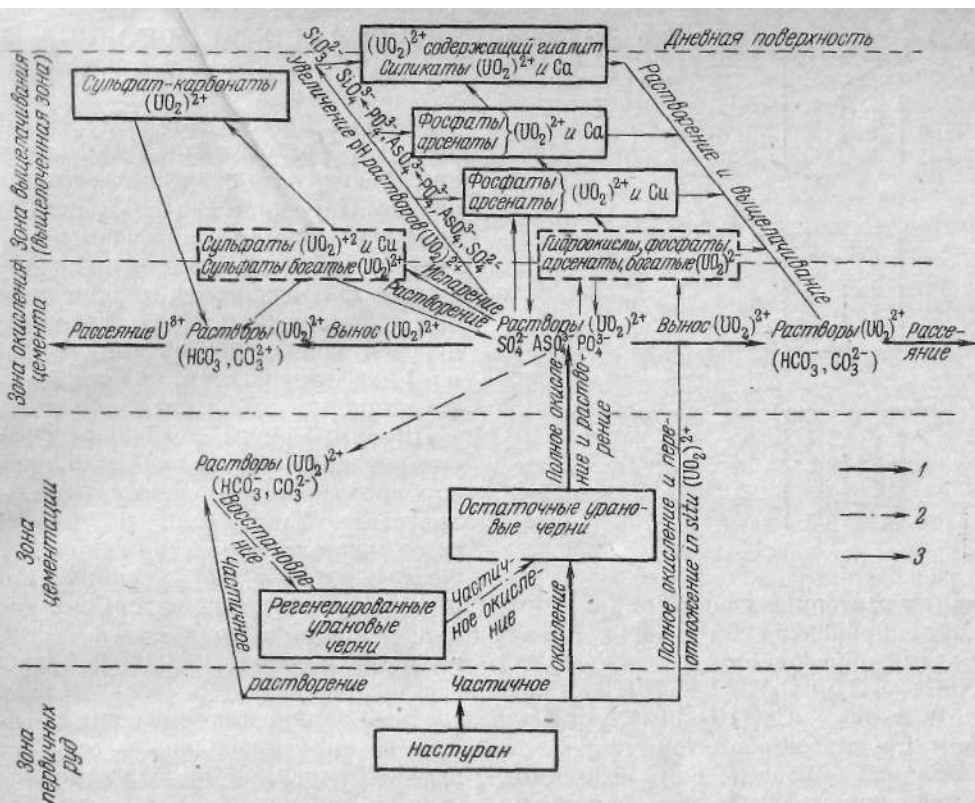


Рис. 38. Схема поведения урана в зоне окисления гидротермальных месторождений по В. Г. Мелкову

1 — основное направление разрушения настурина; 2 — малый круговорот урана; 3 — второстепенные превращения

нитовых месторождений или на частое присутствие в кварцево-молибденовых жилах бисмутинита  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ , минералы линдгрениит  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2$  и кехлинит  $(\text{ViO})_2\text{MoO}_4$  встречаются очень редко, хотя молибдат висмута труднорастворимое соединение.

Когда в сульфидных рудах присутствует настурин  $\text{UO}_2(+x\text{UO}_3)$ , в зоне окисления уран растворяется кислыми сульфатными рудничными водами и в результате последующих химических реакций отлагается в виде разнообразных по составу минералов, кроме той его части, которая

выносится из месторождения растворами (рис. 38).

Сульфатные минералы урана сменяются фосфатными (за счет растворения рудничными водами апатита из вмещающих пород) или арсенатными (если в месторождении присутствовали арсениды кобальта и никеля, прустит или другие минералы мышьяка), которые при последующем ощелачивании растворов сменяются уранофаном  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_2\text{O}_7 \times 6\text{H}_2\text{O}$  или другими силикатами  $\text{UO}_3^{2+}$ . При отсутствии фосфатных и арсенатных анионов и при ощелачи-

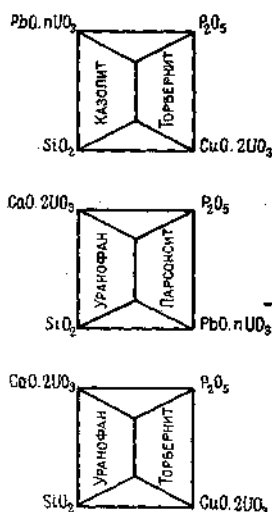


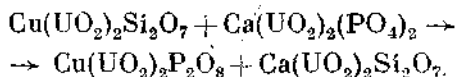
Рис. 39. Парагенезисы в пятикомпонентных системах

ванни растворов главным образом за счет карбонатов Ca и Mg происходит образование шрекингерита  $\text{NaCa}_3(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , ураноталлита  $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  или других карбонатов урана.

Таким образом, для вторичных минералов урана в зоне окисления сульфидных месторождений наблюдается хорошо выраженная зональность.

Для пятикомпонентной системы  $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 - \text{CuO} \cdot 2\text{UO}_3 - \text{PbO} \cdot n\text{UO}_3$  В. В. Щербиной и Л. И. Игнатовой (рис. 39) на основании полевых наблюдений и экспериментальных исследований установлено\*, что уранофан  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  может ассоциироваться с торбернитом  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , но не яхимовит  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с отенитом  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , т. е.

\* В. В. Щербина. Геохимия урана в зоне окисления рудных месторождений на основе экспериментальных исследований. Тр. II Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Атомиздат, 1959.



Казолит  $\text{Pb}(\text{UO}_2)\text{SiO}_5(\text{OH})_2$  устойчив с торбернитом, тогда как яхимовит реагирует с уранофосфатами свинца. Парсонсит  $\text{Pb}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$  устойчив с уранофаном вместо неустойчивого сочетания казолита с отенитом. Однако при определенных условиях (или наложении последующей неравновесной минерализации) известны случаи, когда казолит встречался с отенитом.

Лимониты зоны окисления ураносодержащих месторождений могут сорбировать в себе значительные количества урана, если на поверхности коллоидных частиц гидроокиси железа преобладают катионы  $\text{Fe}^{3+}$  и частица несет положительный коллоидный заряд. Коллоидная частица гидроокиси урана  $(\text{UO}_2(\text{OH})_2)_n$  и  $\text{MnO}_2$  всегда несут на себе отрицательный заряд, и поэтому они поглощаются противоположно заряженным коллоидом. Если же гидроокись железа на поверхности имеет преобладающие  $\text{OH}^-$ -анионы или сорбируемые  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$  анионы, коллоидная частица гидроокиси железа несет отрицательный заряд и гидроокись урана будет от себя отталкивать. Такие лимониты не содержат урана, но на их поверхности механически могут отложиться желтые иголки уранофана.

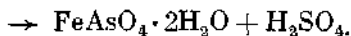
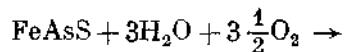
Процессы окисления антимонита  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  приводят к обильному развитию сурьмяных охр. Первым продуктом неполного окисления антимонита является красный кермезит  $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$ , встречающийся в небольших количествах и далеко не во всех антимонитовых месторождениях. Очень легко переходит в окись сурьмы  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , для которой известны две модификации: кубическая (окта-



эдры) — сенармонтит, устойчивая ниже 570° С, и ромбическая (призматические или таблитчатые кристаллы) — валентинит, устойчивая выше 570° С или образующаяся из водных растворов в присутствии посторонних ионов (С. J. Vitaliano, Br. Mason, 1952). Это подтверждается и обилием примесей в валентините, которых нет в сенармонтите. Валентинит более распространен, чем редкий сенармонтит, и образует параморфозы по сенармонтиту. Дальнейшее окисление приводит к образованию сервантита  $Sb_2O_4$  или  $Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5$ , который известен в виде псевдоморфоз по антимониту и затем — к образованию колломорфного стибиконита  $Sb^{3+}(OH)Sb_5^{5+}O_8$ , который, ассоциируя с сервантитом и валентинитом, также образует псевдоморфозы по антимониту и часто находится в тесной смеси с валентинитом.

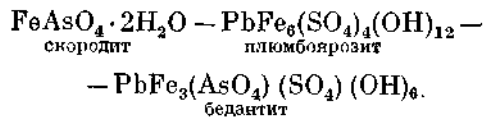
Своеобразна и интересна в зоне окисления сульфидных месторождений геохимия мышьяка (Дубинина, 1966).

В результате окисления арсенопирит непосредственно переходит в скородит:

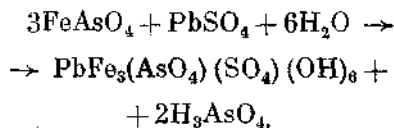


В месторождениях арсенидов кобальта и никеля соответственно образуются эритрин  $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$  и аннабергит  $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ . Сульфосоли мышьяка — теннантит, прустит, склероклаз и др. переходят в арсенаты — скородит и миметезит  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ . Образование арсенатов Zn и Cu происходит, видимо, после того, как  $Fe^{3+}$  и  $Pb^{2+}$  уже связаны в арсенаты или в другие труднорастворимые соединения.

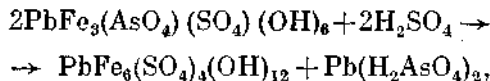
Геохимия и минералогия мышьяка в зоне окисления арсенопирит-галенитовых месторождений Забайкалья рассмотрены В. Н. Дубининой (1966). Ею отмечается парагенетическая ассоциация:



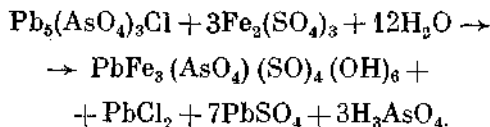
Наблюдавшиеся Дубининой псевдоморфозы бедантита по скородиту можно объяснить реакцией:



переход бедантита в плюмбоярозит выражается уравнением:



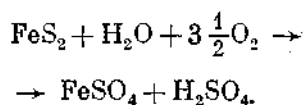
а развитие бедантита по миметезиту следующей реакцией:



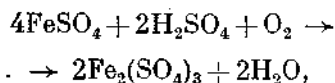
В сульфидных месторождениях почти всегда присутствуют ближайшие аналоги серы — селен и теллур. Селен преимущественно в виде изоморфной примеси, а теллур, кроме того (чаще селена), образует самостоятельные минералы — теллуриды Au, Bi, Ag, Pb и др. При окислении селен в отличие от серы образует труднорастворимые селениты свинца, меди, никеля и др. (молибдомениит  $PbSeO_3 \cdot 2H_2O$ , халькомениит  $CuSeO_3 \cdot 2H_2O$ , альфельдит  $NiSeO_3 \cdot 2H_2O$ ), а в зоне вторичного сульфидного обогащения селен вос-

становивается до самородного. Теллуриды при окислении образуют теллурит  $\text{TeO}_2$ , эммонсит  $\text{Fe}_2(\text{TeO}_3)_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , данхемит  $\text{PbTeO}_3$ , монтанит  $\text{Bi}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и др.

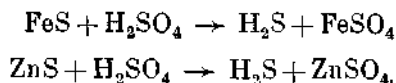
Очень большое значение имеет уровень грунтовых вод и его колебания. В случае постоянного поступления поверхностных вод, несущих с собой некоторое количество растворенного атмосферного кислорода, в первый момент они могут играть роль окислителя. Однако почти повсеместно встречающийся пирит окисляется по реакции



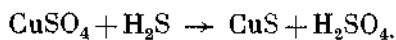
$\text{FeSO}_4$  определяет собой восстановительный характер среды, потому что он способен связывать кислород:



но самое главное, образующаяся при окислении пирита серная кислота способна реагировать с пирротинном, сфалеритом и некоторыми другими сульфидами по реакции:



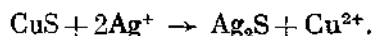
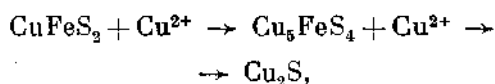
Сероводород является сильным восстановителем, легко растворяется в рудничных водах, способствуя осаждению из них сульфидов тяжелых металлов:



Если уровень рудничных вод более или менее постоянен, они в известной степени предохраняют сульфиды от окисления и, наоборот, ко-

лебание их уровня сможет только ускорить процесс окисления по крайней мере для той части месторождения, которая оказывается над уровнем воды.

В значительной степени рН рудничных вод определяется протекающими процессами в зоне окисления и, в частности, образованием свободной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Поэтому в верхних частях рудничные воды имеют кислый характер, являются сульфатными и могут содержать достаточно высокие концентрации растворенных меди и серебра. Реагируя с первичными сульфидами, они образуют минералы, более богатые этими металлами, например:



Поэтому неокисленные первичные сульфиды в верхней части рудничных вод превращаются в минералы, более богатые медью, серебром, отчасти таллием, кадмием, ртутью, образующими в кислых растворах трудно-растворимые сульфиды или самородные металлы (серебро). Эта зона носит название зоны вторичного сульфидного обогащения или, иначе, зоны цементации. Ниже предполагаются воды уже нейтральные или слабощелочные, существенно карбонатного состава и обладающие восстановительной реакцией за счет их продолжительного соприкосновения с неизмененными сульфидами и минералами вмещающих пород, содержащих двухвалентное железо. Рудничные воды не только переносят рудные элементы, но в значительной степени и выносят (являясь растворителем), поэтому первичные запасы тяжелых металлов при окислении

всегда уменьшаются. Наряду с этим в самой поверхностной зоне кислородных соединений накапливается ряд компонентов, заимствованных у вмещающих пород, таких, как фосфор, ванадий, хром, марганец, образующие в окисленной зоне фосфаты, ванадаты, хромиты, пиролюзит.

Сочетание двух факторов — геологического (в виде проникновения окисления с поверхности) и геохимического (в виде определенной последовательности окисления минералов и продуктов их окисления  $FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3$ ;  $(MoO_2)_2SO_4 - MoO_4^{2-}$  и т. д.) определяет собой стадийность процессов зоны окисления.

Каждая отдельная стадия такого процесса различается определенным комплексом химических реакций, отражающихся на составе минералов данной стадии. Масштабы отдельных стадий могут резко различаться. В зависимости от этого, от климатических и других факторов, могут возникать разнообразные типы зоны окисления существенно лимонитовой, существенно малахитовой, известково-карбонатной, сульфатной и т. д.

Наложение одной стадии на другую и разных геохимических процессов (взаимодействие кислых растворов с вмещающими породами) создает сложную геохимическую эволюцию зоны окисления сульфидных месторождений, характеризующуюся многими сопряженными химическими реакциями.

С. С. Смирнов в зоне окисления сульфидных месторождений выделяет следующие три стадии:

I. Начальная стадия — начало изменения эндогенных сульфидов, количество новообразованных сульфатов еще невелико.

II. Средняя стадия — гипергенный материал преобладает над гипогенным. Сульфатов много, сульфиды еще присутствуют, но уже их мало, происходит вынос ряда элементов; могут образовываться карбонаты, фосфаты и др.

III. Конечная стадия — сульфидов уже нет (или почти нет), количество сульфатов заметно уменьшается, вместо них развиваются карбонаты, гидросиликаты и т. д.

Такая последовательность может проследиваться и на геологическом разрезе месторождения снизу вверх. Таким образом, для зоны окисления сульфидных месторождений наблюдается резко выраженная вертикальная зональность. Самая верхняя зона является зоной полного окисления. Ниже ее следует зона выщелачивания, представленная обычно осветленными породами, испытавшими на себе воздействие кислотных водных растворов. Еще ниже (как отмечает С. С. Смирнов) — подзона богатых окисленных руд; окисленный верх зоны цементации, далее — зона вторичного сульфидного обогащения (иначе, зона цементации) и зона первичных руд.

Своеобразие геохимии зоны окисления сульфидных месторождений заключается в следующем.

1. Разнородные геохимические процессы накладываются один на другой, вызывая сложные сопряженные химические реакции.

2. В реакциях участвует большое число химических элементов как из состава руд, так и вмещающих пород, грунтовых вод и атмосферы.

3. Частая смена одних процессов другими, что выражается в отчетливой стадийности и зональности зоны окисления.

Элементарные химические процессы зоны окисления:

а) окисление сульфидов с возникновением электрохимических явлений, растворение сульфатов;

б) переход ионов из низкой степени окисления ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ) в высшую ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ );

в) взаимодействие кислых растворов с рудами (вторичное сульфидное обогащение) и вмещающими породами (нейтрализация растворов, изменение или растворение минералов вмещающих пород, а также окисных минералов некоторых руд: магнетита, пастурана и др.);

г) ощелачивание растворов, их карбонатизация и обусловленные рН окислительно-восстановительные реакции;

д) реакции ионного обмена с образованием труднорастворимых соединений, в частности, реакции гидролиза;

е) реакции образования и разрушения комплексных ионов, связанные с изменением рН среды и величиной окислительно-восстановительного потенциала;

ж) коллоидно-химические процессы: сорбция, коагуляция, соосаждение.

В результате перечисленных процессов происходит разделение элементов-спутников гипогенных процессов. Например, если цинк образует гидросиликаты, то свинец образует двуокись  $\text{PbO}_2$ , молибдат, хромат и т. д. Кобальт способен окисляться до трехвалентного — стениерит  $\text{CoO}(\text{OH})$ , никель образует многочисленные гидросиликаты.

Если в сфалерите, как правило, содержатся такие изоморфные примеси, как марганец, кадмий и др., то в зоне окисления (в условиях щелочной среды) марганец образует

пиролозит  $\text{MnO}_2$ , а кадмий в зоне цементации отлагается в виде гренокита —  $\text{CdS}$ . Селен в виде селенитов отделяется от серы, образующей сульфаты.

Ряд минералов зоны окисления может быть использован в качестве геохимических критериев.

1. Свободная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и измененные ею породы указывают на присутствие на глубине дисульфидов.

2. Халькантит и госларит — минералы ранних стадий развития зоны окисления образуются из слабокислых растворов (рН не более 5,4).

3. Основные сульфаты: ярозит, брошантит и др. свидетельствуют о неполноте протекавших реакций гидролиза, т. е. о нейтрализации ранее более кислых растворов.

4. Присутствие англезита указывает на отсутствие в этом месте карбонатных растворов, которые бы его перевели в церуссит, и таких анионов, как  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

5. Пироморфит образуется при отсутствии в гипогенных рудах арсенопирита, теннантита и т. д., иначе бы он перешел в арсенат — миметезит (или бедантит).

6. Пиролозит — указатель слабощелочной среды, так как в кислых растворах  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{Mn}^{4+}$  не окисляется.

7. Образование гидросиликатов происходит из щелочных или слабощелочных растворов.

8. Гипс может свидетельствовать о слабой обводненности участка, где он образовался, и об отсутствии там щелочно-карбонатных растворов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Д у б и н и а В. Н. Мышьяковые руды зоны окисления полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья. В кн.: «Вопросы генезиса и размещения

эндогенных месторождений». М., изд-во «Наука», 1966.

«Основные черты геохимии урана». М., Изд-во АН СССР, 1963.

Свешников Г. Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях и их значение в образовании ореолов рассеяния тяжелых металлов. Автореф. докт. дисс., ЛГУ, 1967.

Свешников Г. Б., Рысс Ю. С. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях и их геохимическое значение. «Геохимия», 1964, № 3.

Тиррель Г. В. Основы петрологии. М. — Л., ГНТИ, 1932.

Ферсман А. Е. Соединения переменного состава в земной коре. «Сб. в честь 25-летия научной деятельности В. И. Вернадского». М., МОИП, 1914.

Чухров Ф. В. Зона окисления сульфидных месторождений степной части Казахстана. М., Изд-во АН СССР, 1950.

Чухров Ф. В., Рудницкая Е. С. и др. К вопросу об аллофанах. Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 1964.

Чухров Ф. В., Ермилова Л. П. и др. О природе и генезисе галлуазитов. Изв. АН СССР, сер. геол., № 5, 1966.

Gottschalk V. H., Buehler H. A. Oxidation of sulphides. Econ. Geol. 7. N 1, 1912.

Lang R. Verwitterung und Bodenbildung als Einführung in die Bodenkunde. Stuttgart, 1920.

Vitaliano C. J., Mason V. Stibioconite and cervautite. Amer. Miner. 37, N 11—12, 1952.

## Глава X

### ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА

К числу таких процессов относятся:

1) реакции гидролиза (нейтрализации);

2) обменные реакции с образованием труднорастворимых соединений;

3) окислительно-восстановительные реакции;

4) комплексообразование;

5) коллоидно-химические процессы;

6) биохимические процессы.

#### 1. РОЛЬ pH В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ (РЕАКЦИЯ ГИДРОЛИЗА)

При температуре 22° С и давлении 760 мм в воде, идеально-лишенной CO<sub>2</sub> и других растворенных газов, концентрация ионов H<sup>+</sup> равна концентрации ионов OH<sup>-</sup> и составляет 1,00 · 10<sup>-7</sup>, а ионное произведение воды  $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ .

Для удобства пользования этими величинами по предложению датского химика Серенсена условились

обозначать величиной pH величину логарифма концентрации водородных ионов, взятую со знаком минус. Тогда для идеально-нейтрального раствора (при 22° С) pH 7,00, для слабых кислотных растворов pH 6—4, для сильнокислых растворов pH ≤ 3.

Так, для 0,1*n* раствора HCl pH 1, для 0,02*n* pH 1,7, для 0,03*n* pH 1,5, для 0,01*n* pH 2, для 0,001*n* pH 3 и т. д. Для щелочных растворов pH > 7, для однонормального щелочного раствора pH 14, слабощелочные растворы имеют pH до 10, при pH выше 10 растворы сильно щелочные. Для обычных природных поверхностных вод pH колеблется от 4 для кислых вод торфяных болот и 5 для вод бурогоугольных месторождений до 9 для вод бессточных озер аридной зоны. В содовых озерах pH достигает 10, воды кратерных озер имеют pH 1—3. Рудничные воды выветривающихся колчеданных месторождений, содержащие в низких концентрациях свободную серную кислоту, имеют pH 1,9,

а воды окисляющихся месторождений самородной серы в песчаниках — еще ниже. Чистая вода в равновесии с воздухом, содержащим 0,03%  $\text{CO}_2$ , имеет рН 5,7, а насыщенная  $\text{CO}_2$  рН 5. Обычные грунтовые воды имеют рН 6,5—8,5, морская вода (в зависимости от времени года, ее температуры, количества растворенной в ней углекислоты, органических кислот, привнесенных реками и т. д.) колеблется от 8,2 до 8,5, а в придонных водах океана рН 7,8. Насыщенный раствор чистого  $\text{CaCO}_3$  (без избыточной  $\text{CO}_2$ ) имеет рН 10,03.

Величина рН зависит от температуры и ионного произведения воды.

$t^\circ$	$K_w \cdot 10^{14}$	$(\alpha_{\text{H}^+} = \alpha_{\text{OH}^-}) \cdot 10^7$
0	0,13	0,36
5	0,21	0,46
10	0,36	0,59
15	0,58	0,76
18	0,74	0,86
19	0,79	0,89
20	0,86	0,93
21	0,93	0,96
22	1,00	1,00
23	1,10	1,05
24	1,19	1,09
25	1,27	1,13
28	1,62	1,33
30	1,89	1,37
35	2,71	1,65
40	3,80	1,95
50	5,66	2,4
60	12,6	3,5
80	34	5,8
90	52	7,2
100	74	8,6
120	125	11
160	250	16
200	400	20

В зависимости от силы кислоты и основания могут существовать четыре комбинации:

- 1) сильная кислота, сильное основание, например  $\text{NaCl}$ . Практически среда раствора нейтральная, так как наряду с ионами  $\text{Na}^+$

и  $\text{Cl}^-$  сосуществуют  $\text{H}^+$ - и  $\text{OH}^-$ -ионы;

- 2) сильная кислота, слабое основание, например  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . В водном растворе ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , будучи слабым основанием, сочетаются с  $\text{OH}^-$ -ионами воды в слабодиссоциированное соединение  $\text{Fe}(\text{OH})_3^*$ ; в растворе остаются  $\text{SO}_4^{2-}$ -анионы и  $\text{H}^+$ -ионы воды, не нейтрализуемые  $\text{OH}^-$ -ионами, отошедшими к  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и поэтому обуславливающие кислую реакцию среды растворов;
- 3) слабая кислота, сильное основание, например  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Анион  $\text{CO}_3^{2-}$  с  $\text{H}^+$ -ионами образует слабодиссоциированную угольную кислоту  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , а  $\text{K}^+$ -ионы и оставшиеся от диссоциации воды  $\text{OH}^-$ -ионы, не нейтрализуемые ушедшими в  $\text{H}_2\text{CO}_3$   $\text{H}^+$ -ионами, обуславливают щелочную реакцию среды раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ;
- 4) слабое основание, слабая кислота (редко), оба бывают одинаково слабыми, чаще один обладает свойствами более сильного основания, растворы будут слабо щелочными; при ином соотношении растворы будут слабокислыми.

Сила оснований определяется величиной рН, при которой начинается выпадение гидроокиси данного элемента из 0,01М-раствора. Значения рН начала осаждения гидроокисей при нейтрализации кислых растворов (по Х. Т. Бриттону, с дополнениями) приведены ниже.

Соединение	рН
$\text{NbO}_2\text{OH}$	0,4
$\text{Tl}(\text{OH})_3$	1
$\text{Sb}(\text{OH})_3$	1,4
$\text{TiO}(\text{OH})_2$	1,4—1,6
$\text{U}(\text{OH})_4$	1,68

\* Практически  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , дегидратируясь, в значительной степени переходит в  $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ .

Sn(OH) <sub>4</sub>	2
Zr(OH) <sub>4</sub>	2,05—2,47
Hf(OH) <sub>4</sub>	2,13—2,60
Fe(OH) <sub>3</sub>	2,48—2,7
Sn(OH) <sub>2</sub>	2,3—3,2
Th(OH) <sub>4</sub>	3,5
Ga(OH) <sub>3</sub>	3,5
In(OH) <sub>3</sub>	3,7
Ti(OH) <sub>3</sub>	4,0
Al(OH) <sub>3</sub>	4,1—4,3
UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	4,25
Bi(OH) <sub>3</sub>	4,5—5,5
Sc(OH) <sub>3</sub>	4,9—6,1
Cr(OH) <sub>3</sub>	5,1
Cu(OH) <sub>2</sub>	5,4—6,1
Be(OH) <sub>2</sub>	5,7
Pb(OH) <sub>2</sub>	6,05
Fe(OH) <sub>2</sub>	6,49
Ni(OH) <sub>2</sub>	6,7
Cd(OH) <sub>2</sub>	6,71
Zn(OH) <sub>2</sub>	6,8
Y(OH) <sub>3</sub>	6,8
Co(OH) <sub>2</sub>	7,2
Hg(OH) <sub>2</sub>	7,3
Ce(OH) <sub>3</sub>	7,4
La(OH) <sub>3</sub>	8,4
Mn(OH) <sub>2</sub>	8,5—8,8
AgOH	9,8
Mg(OH) <sub>2</sub>	10,5
Ca(OH) <sub>2</sub>	12,47 (рН раствора, содержащего 0,11% Ca(OH) <sub>2</sub> )

Следует иметь в виду, что чем ниже концентрация в растворе того или иного элемента, тем при более высоких значениях рН начинается его осаждение.

Например, при общем очень большом сходстве свойств галлия и алюминия нельзя думать, что при нейтрализации очень кислых вулканогеенных фумарольных растворов (рН ~ 2 или менее) в первую очередь начнет осаждаться галлий, а затем алюминий (рН осаждения их гидроокисей 3,5 и 4,1), так как концентрация галлия в растворе в силу его меньшей распространенности в природе будет также значительно ниже, чем алюминия, и начало выпадения Ga(OH)<sub>3</sub> начнется при соответственно больших значениях рН.

Если же осадки гидроокиси алюминия даже и в этом случае содержат галлий, то это объясняется не самостоятельной осадкостью Ga(OH)<sub>3</sub>, а соосаждением (т. е. выделением из ненасыщенного раствора) галлия на Al(OH)<sub>3</sub>.

Поскольку растворимость гидроокиси определяется концентрацией в растворе ионов (ОН<sup>-</sup>), то естественно, что между рН и произведением растворимости наблюдается прямая зависимость: так, если на абсциссу нанести логарифмы произведений растворимостей, а на ординату значения рН, то значения для R(OH)<sub>2</sub>, R(OH)<sub>3</sub>, R(OH)<sub>4</sub> расположатся на прямых линиях (рис. 40). Таким образом, величины рН могут быть проверены по произведению растворимости и обратно — произведения растворимости обычно определяются из значений рН.

Наконец, следует привести значения рН, при которых амфотерные гидроокиси начинают переходить в раствор, образуя алюминаты и т. д. Для Al(OH)<sub>3</sub> рН 7,8 и полностью

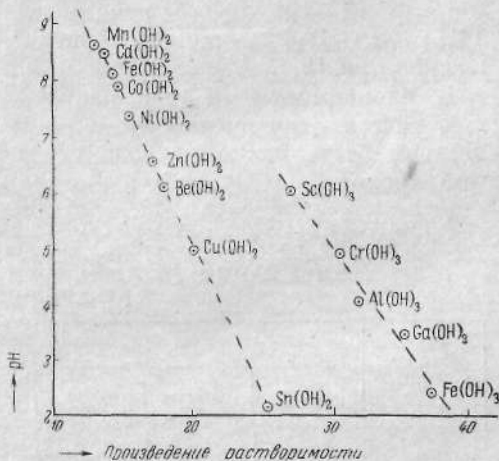


Рис. 40. рН осаждения и произведения растворимости

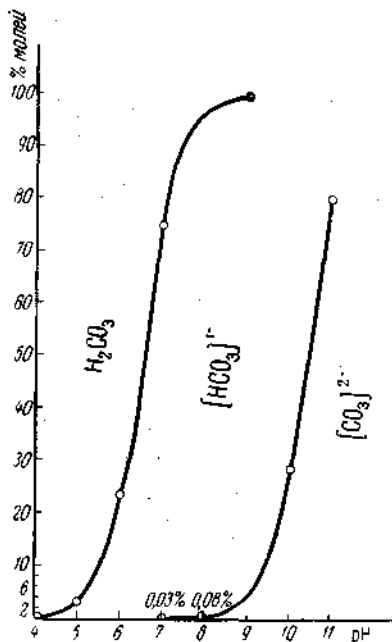


Рис. 41. Формы угольной кислоты в зависимости от рН

растворяется при 10,8;  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  — начало при рН 10 и полное при рН 13,5;  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  — начало 10,5 и полное при 12—13;  $\text{HgO}$  — начало при 11,5;  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  — начало при 12, полное при 15.

В зависимости от рН раствора изменяется отношение между количеством растворенной в воде угольной кислоты,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ -анионов

и то же для растворенного в воде сероводорода, гидросульфидного и сульфидного анионов. В табл. 32 даны соотношения форм нахождения этих «кислых» газов в зависимости от рН раствора (рис. 41).

Соответственно константы диссоциации (табл. 33) этих слабых кислот выражаются такими цифрами:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 3,7 \cdot 10^{-7};$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5,7 \cdot 10^{-11};$$

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{SH}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 0,91 \cdot 10^{-7};$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{SH}^-]} = 2 \cdot 10^{-15}.$$

Зная эти величины для многих геохимических процессов зоны гипергенеза, можно рассчитать формы нахождения вышеуказанных соединений и относительную «силу» кислот.

Это имеет также большое значение в распределении и сочетаниях катионов с анионами — сильные основания сочетаются с сильными кислотами, а слабые основания — со слабыми кислотами.

В условиях кислой среды побеждает более сильная кислота, вытесняя более слабую и тем самым приводя систему к более нейтральной среде. Однако если более трудно-

Таблица 32

СОДЕРЖАНИЕ РАЗНЫХ ФОРМ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ (МОЛ %) В ЗАВИСИМОСТИ ОТ рН

Соединения	рН							
	4	5	6	7	8	9	10	11
$\text{H}_2\text{CO}_3$	99,7	97,0	76,7	24,99	3,22	0,32	0,02	—
$\text{HCO}_3^-$	0,3	3,0	23,3	74,98	9,670	95,84	71,73	20,0
$\text{CO}_3^{2-}$	—	—	—	0,03	0,08	3,84	28,55	80,0



## КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ

Кислота	$K_1$	$K_2$	$K_3$
Кремневая $H_2SiO_3$	$1 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-12}$	—
Борная $H_3BO_3$	$5,8 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$
Фосфорная $H_3PO_4$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{-13}$
Мышьяковая $H_3AsO_4$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$2,95 \cdot 10^{-12}$
Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$	$4 \cdot 10^{-13}$	—	—

растворимое соединение данное основание образует с более слабой кислотой, этот осадок может образоваться потому, что в природе существует тенденция в химических реакциях к уменьшению в растворе числа ионов и, в частности, разнородных ионов.

## 2. РОЛЬ РАСТВОРИМОСТИ И ОБРАЗОВАНИЕ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Проблема растворимости в геохимии занимает одно из важнейших мест, на ней основывается миграция химических элементов. Для эндогенных процессов — это растворимость в силикатных расплавах или перегретых газовой-жидких растворах, а для гипергенных процессов — это водные растворы при нормальных, или близких к нормальным, условиях.

Высокая растворяющая способность воды обусловлена большими дипольными моментами молекул воды  $\mu = 1,8$  и ее высокой диэлектрической постоянной (80,0); чем она выше, тем больше растворяющая способность вещества. Для растворения вещества требуется, чтобы энергия гидратации  $L_p$  (определяемая как энергия, выделяющаяся при переносе газообразных ионов в раствор) превышала бы энергию кристалли-

ческой решетки, построенной теми же ионами.

Между растворимостью соли, теплотой и энтропией ее растворения существует такая зависимость (цитирую по А. Ф. Капустинскому и К. Б. Яцимирскому, 1948):

$$nRT \ln a = L + T \Delta S = L + T \sum S_L^i,$$

где  $n$  — число ионов, образующих молекулу соли;

$a$  — активность в насыщенном растворе;

$L$  — теплота растворения;

$T$  — абс. температура;

$\Delta S$  — энтропия растворения (разность между энтропиями растворенной и кристаллической соли);

$\sum S_L^i$  — сумма ионных энтропий растворения, равная изменению энтропии иона при переходе его из кристаллической решетки в раствор с активностью, равной 1, т. е.

$$\Delta S_L^i = S_{ag}^i - S_{cris}^i.$$

Ионные энтропии растворения (в ккал/моль·град), по А. Ф. Капустинскому и К. Б. Яцимирскому (1948), приведены ниже.

$Li^+$	0,4	$F^-$	-8,1
$Na^+$	6,5	$Cl^-$	3,7
$Ag^+$	6,5	$Br^-$	7,1
$K^+$	14,2	$I^-$	11,3

Tl <sup>+</sup>	15,0	JO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,6
Rb <sup>+</sup>	16,6	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	13,4
Cs <sup>+</sup>	17,4	ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	18,8
Mg <sup>2+</sup>	-32,6	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-28
Ca <sup>2+</sup>	-16,2	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-18
Sr <sup>2+</sup>	-14,8	SrF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	-1,3
Pb <sup>2+</sup>	-9,1	PtCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	-6,6
Ba <sup>2+</sup>	-5,0		

Таблица 34

ЭНЕРГИЯ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ  
ПО К. П. МИЩЕНКО (1952)

Ион	Теплота гидратации	Энергия гидратации на 1 молекулу воды	Координационное число
H <sup>+</sup>	263	—	—
Li <sup>+</sup>	121	30,2	4
Na <sup>+</sup>	98	16,3	6
K <sup>+</sup>	80	10,0	8
Rb <sup>+</sup>	74	9,2	8
Cs	63	7,9	8
Tl <sup>+</sup>	80	10,0	8
OH <sup>-</sup>	116	14,5	8
F <sup>-</sup>	113	18,8	6
Cl <sup>-</sup>	79	9,9	8
Br	72	9,0	8
J	63	7,9	8
Mg <sup>2+</sup>	470	78,32	6
Ca <sup>2+</sup>	375	62,50	6
Sr <sup>2+</sup>	338	56,34	6
Ba <sup>2+</sup>	312	52,00	6
Fe <sup>2+</sup>	(480)	—	—
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	243	30,36	8
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	317	—	—
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	72	9,0	8
Fe <sup>3+</sup>	1160	—	—
Al <sup>3+</sup>	1102,8	—	—

Теплота растворения соли представляет собой теплоту гидратации катиона и аниона минус энергия решетки (табл. 34). Растворимостью соли (при данной температуре) называется количество соли, перешедшее в раствор, находящийся в равновесии с нерастворившейся

солью, отнесенное к единице массы и объема раствора.

Произведением растворимости называется постоянная величина, представляющая собой произведение концентрации катиона и аниона

$$PR = [A]^n [X]^m,$$

где  $n$  и  $m$  — число ионов катиона и аниона, входящих в химическую молекулу соли  $A_n X_m$ .

Если в насыщенный раствор, например NaCl, мы введем хлористый водород так, что концентрация Cl<sup>-</sup> ионов повысится вдвое, концентрация ионов Na<sup>+</sup> (за счет выпадения в осадок NaCl) понизится вдвое.

Однако произведение растворимости, применяемое для идеальных или очень разбавленных, например труднорастворимых, солей, неприменимо для более концентрированных, где вместо концентраций следует пользоваться активностью « $a$ » (для реальных растворов). Активность связана с концентрацией « $c$ » и коэффициентом активности « $\gamma$ »

$$a = \gamma c.$$

Если энергетическое состояние вещества в идеальном растворе определяется химическим потенциалом

$$\mu = \mu_0 + RT \ln c,$$

то для реальных растворов это выражение напишется

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a.$$

Тогда, по Н. А. Измайлову, активность может быть выражена

$$\ln a = \frac{\mu - \mu_0}{RT},$$

а коэффициент активности  $\gamma$

$$\ln \gamma = \frac{\mu_{\text{реальн.}} - \mu_{\text{идеальн.}}}{RT}.$$

Однако коэффициенты активности зависят от общей концентрации всех присутствующих ионов в растворе и особенно многовалентных катионов независимо от их состава, но в зависимости от их зарядов и концентрации. Это вызвало необходимость введения понятия ионной силы  $I$ .

Ионной силой называется полусумма произведений из моляльности \* всех ионов в растворе на квадрат их валентностей:

$$I = \frac{1}{2} (m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + \dots + m_i z_i^2) = \frac{\sum (m_i z_i^2)}{2}$$

Физический смысл ионной силы — это «мера интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе».

Например, в растворе, содержащем 0,01 моля  $MgCl_2$  и 0,01 моля  $NaCl$  в 1000 г  $H_2O$ , ионная сила

$$I = \frac{1}{2} (0,03z_{Cl^-}^2 + 0,01z_{Mg^{2+}}^2 + 0,01z_{Na^+}^2) = \frac{1}{2} (0,03 + 0,04 + 0,01) = 0,04$$

Коэффициент активности  $\gamma = \frac{a}{c}$  зависит от величины ионной силы, пропорционален  $\sqrt{I}$  для разбавленных растворов (т. е. только для мало- и труднорастворимых веществ), поэтому, когда речь идет о растворимости труднорастворимых соединений в растворах, содержащих растворимые соли, цифры растворимостей, взятые из справочников и от-

\* Моляльность иона =

$$\frac{\text{число грамм-ионов}}{1000 \text{ г растворителя}}$$

несенные к дистиллированной воде, не будут точными.

В зависимости от величины ионной силы раствора изменяются константы нестойкостей комплексных ионов и многие другие свойства растворенных веществ.

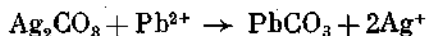
Поскольку произведение растворимости — это очень важная величина, объясняющая геохимическое поведение элементов, приводим значения растворимостей и произведений растворимостей

$$S_p = \frac{[M^{n+}][OH^-]^n}{[M(OH)_n]}$$

(табл. 35, 36, 37).

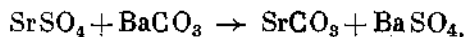
Пользуясь методами физико-химических вычислений, можно рассчитать процессы, протекающие в природе между труднорастворимыми солями.

Так, хотя и  $Ag_2CO_3$  и  $PbCO_3$  труднорастворимые соединения, произведения их растворимостей равны  $6,15 \cdot 10^{-12}$  и  $1,5 \cdot 10^{-13}$  (по другим данным даже  $3,3 \cdot 10^{-14}$ ). Поэтому реакция



будет сдвинута вправо.

Произведения растворимостей карбонатов Sr и Ba равны  $1,6 \cdot 10^{-9}$  и  $8,1 \cdot 10^{-9}$ , а сульфатов  $2,8 \cdot 10^{-7}$  и  $1,0 \cdot 10^{-10}$ ; поэтому естественно, что целестин в присутствии виверита существовать не может



т. е. будет устойчивой ассоциация барита со стронцианитом. Барит может заместиться виверитом только тогда, когда отношение концентрации

$$\frac{a_{CO_3^{2-}}}{a_{SO_4^{2-}}} \geq 58$$

Таблица 35

РАСТВОРИМОСТИ И ПРОИЗВЕДЕНИЯ  
РАСТВОРИМОСТЕЙ ГИДРОКСИДЫ

Гидроксид	Растворимость, моль/л	Произведение растворимости
Ca(OH) <sub>2</sub>	2·10 <sup>-2</sup>	3,1·10 <sup>-5</sup>
Ag(OH)	1,2·10 <sup>-4</sup>	152·10 <sup>-8</sup>
Mg(OH) <sub>2</sub>	1,1·10 <sup>-4</sup>	5·10 <sup>-12</sup>
Pb(OH) <sub>2</sub>	5,5·10 <sup>-5</sup>	6,8·10 <sup>-13</sup> (1,1·10 <sup>-20</sup> )
Be(OH) <sub>2</sub>	4,7·10 <sup>-5</sup> (1,71·10 <sup>-9</sup> )	
Cd(OH) <sub>2</sub>	3,9·10 <sup>-5</sup>	2,4·10 <sup>-13</sup> (1,2·10 <sup>-14</sup> )
Mn(OH) <sub>2</sub>	2,1·10 <sup>-5</sup>	4·10 <sup>-14</sup>
La(OH) <sub>3</sub>	1,38·10 <sup>-5</sup>	1,0·10 <sup>-19</sup>
Fe(OH) <sub>2</sub>	4,9·10 <sup>-6</sup> (1,6·10 <sup>-5</sup> )	4,8·10 <sup>-16</sup> (6,3·10 <sup>-16</sup> )
Ce(OH) <sub>3</sub>	4,85·10 <sup>-6</sup>	
Y(OH) <sub>3</sub>	1,32·10 <sup>-6</sup>	
Co(OH) <sub>2</sub>	7,4·10 <sup>-7</sup> (3,7·10 <sup>-6</sup> )	1,6·10 <sup>-18</sup> 2,0·10 <sup>-16</sup>
Ni(OH) <sub>2</sub>	6,0·10 <sup>-7</sup>	8,7·10 <sup>-19</sup> 4,8·10 <sup>-16</sup>
Lu(OH) <sub>3</sub>	5,52·10 <sup>-7</sup>	
Cu(OH) <sub>2</sub>	2,4·10 <sup>-7</sup>	5,6·10 <sup>-20</sup>
Sc(OH) <sub>3</sub>	1,4·10 <sup>-7</sup>	1·10 <sup>-27</sup>
Cr(OH) <sub>3</sub>	1,2·10 <sup>-8</sup>	5,4·10 <sup>-31</sup>
Bi(OH) <sub>3</sub>	1,1·10 <sup>-8</sup>	4,3·10 <sup>-31</sup> (3,2·10 <sup>-49</sup> )
UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	3,5·10 <sup>-9</sup>	1·10 <sup>-22</sup>
Zn(OH) <sub>2</sub>	3,2·10 <sup>-9</sup>	1·10 <sup>-17</sup> (7,1·10 <sup>-18</sup> )
Sn(OH) <sub>2</sub>	2,3·10 <sup>-9</sup> (7,1·10 <sup>-12</sup> )	1,4·10 <sup>-28</sup> 5·10 <sup>-26</sup>
Al(OH) <sub>3</sub>	2,9·10 <sup>-9</sup>	1,9·10 <sup>-33</sup>
In(OH) <sub>3</sub>		5·10 <sup>-34</sup>
Ga(OH) <sub>3</sub>		7,1·10 <sup>-36</sup>
Fe(OH) <sub>3</sub>	2,0·10 <sup>-10</sup>	3,8·10 <sup>-38</sup>
Sb(OH) <sub>3</sub>	2,0·10 <sup>-11</sup>	4,0·10 <sup>-42</sup>
Th(OH) <sub>4</sub>		3,2·10 <sup>-45</sup> 10 <sup>-45</sup>
U(OH) <sub>4</sub>		6,3·10 <sup>-49</sup>
Zr(OH) <sub>4</sub>		10 <sup>-50</sup>
Mo(OH) <sub>4</sub>		6,3·10 <sup>-46</sup>
Tl(OH) <sub>3</sub>	2,7·10 <sup>-14</sup>	1,4·10 <sup>-53</sup> 10 <sup>-53</sup>
Au(OH) <sub>3</sub>		3,0·10 <sup>-54</sup>
Te(OH) <sub>4</sub>		10 <sup>-57</sup>
Sn(OH) <sub>4</sub>		

Таблица 36

РАСТВОРИМОСТИ И ПРОИЗВЕДЕНИЯ  
РАСТВОРИМОСТЕЙ КАРБОНАТОВ (t = 25°)

Карбонаты	Растворимость, моль/л	Произведение растворимости
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	3,98·10 <sup>-3</sup>
Tl <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	4·10 <sup>-3</sup>
MgCO <sub>3</sub>	3,2·10 <sup>-3</sup>	1,0·10 <sup>-5</sup>
NiCO <sub>3</sub>	3,7·10 <sup>-4</sup>	6,6·10 <sup>-9</sup>
ZnCO <sub>3</sub>	1,7·10 <sup>-4</sup>	2,7·10 <sup>-8</sup> (1,45·10 <sup>-11</sup> )
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,15·10 <sup>-4</sup>	6,15·10 <sup>-12</sup>
BaCO <sub>3</sub>	9,0·10 <sup>-5</sup>	8,1·10 <sup>-9</sup>
CaCO <sub>3</sub>	6,9·10 <sup>-5</sup>	4,8·10 <sup>-9</sup>
SrCO <sub>3</sub>	4,0·10 <sup>-5</sup>	1,6·10 <sup>-9</sup> (1,1·10 <sup>-10</sup> )
CdCO <sub>3</sub>	1,6·10 <sup>-5</sup>	5,1·10 <sup>-12</sup> (2,5·10 <sup>-14</sup> )
CuCO <sub>3</sub>	1,2·10 <sup>-5</sup>	—
MnCO <sub>3</sub>	9,3·10 <sup>-6</sup>	8,8·10 <sup>-11</sup>
FeCO <sub>3</sub>	5,0·10 <sup>-6</sup>	2,5·10 <sup>-21</sup>
CoCO <sub>3</sub>	1·10 <sup>-6</sup>	—
PbCO <sub>3</sub>	3,9·10 <sup>-7</sup>	1,5·10 <sup>-13</sup>
Hg <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9,3·10 <sup>-9</sup>	8,9·10 <sup>-17</sup>

А вот в присутствии доломита и кальцита устойчивым будет целестин.

Из общего сульфатного раствора барит и целестин могут кристаллизоваться одновременно, если концентрация ионов Sr<sup>2+</sup> в 2800 раз больше концентрации бария:

$$\frac{C_{Sr}}{C_{Ba}} = \frac{2,8 \cdot 10^{-7}}{1,0 \cdot 10^{-10}} = 2800.$$

Процессы кальцитизации флюорита, или обратный процесс — замещение флюоритом известняка (где трудно ожидать встретить кислые растворы) будут определяться величинами произведений растворимости CaCO<sub>3</sub> = 4,8·10<sup>-9</sup> и CaF<sub>2</sub> = 3,95·10<sup>-11</sup>.

Произведение растворимости Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 2,10·10<sup>-29</sup> (по В. Г. Чухланцеву), что объясняет парагенезис в природе фосфорита с сидеритом

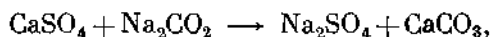
РАСТВОРИМОСТИ И ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТЕЙ СУЛЬФИДОВ  
(элементы расположены по порядку их номеров)

Сульфиды	Растворимость, моль/л	Произведение растворимости
MnS зелен.	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$
FeS	$6,4 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-18}$
Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$9,8 \cdot 10^{-10}$	$3,8 \cdot 10^{-19}$
αCoS	$8,4 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-23}$
βCoS	$4,5 \cdot 10^{-14}$	$7 \cdot 10^{-23}$ ; $4,0 \cdot 10^{-21}$
αNiS	$5,5 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-27}$ ; $2,0 \cdot 10^{-25}$
βNiS	$1,4 \cdot 10^{-14}$	$3 \cdot 10^{-21}$ ; $3,1 \cdot 10^{-19}$
γNiS		$2 \cdot 10^{-28}$ ; $1 \cdot 10^{-24}$
CuS	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$2,0 \cdot 10^{-36}$
Cu <sub>2</sub> S	$1,7 \cdot 10^{-16}$	$6,3 \cdot 10^{-36}$
ZnS	$3,5 \cdot 10^{-12}$	$3,1 \cdot 10^{-38}$
		$2,5 \cdot 10^{-43}$
		$1,2 \cdot 10^{-23}$ { $4,6 \cdot 10^{-24}$ сфалерит $2,5 \cdot 10^{-23}$ вюрцит
GeS		$3 \cdot 10^{-35}$
Ag <sub>2</sub> S	$3,4 \cdot 10^{-17}$	$1,6 \cdot 10^{-49}$
		$6,3 \cdot 10^{-50}$
CdS	$6,0 \cdot 10^{-15}$	$7,9 \cdot 10^{-27}$
		$3,6 \cdot 10^{-29}$
In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	—	$1 \cdot 10^{-33}$
SnS	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-28}$
		$1 \cdot 10^{-25}$
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-93}$
PtS	—	$8 \cdot 10^{-73}$
HgS красн.	$6,3 \cdot 10^{-27}$	$4 \cdot 10^{-53}$
Tl <sub>2</sub> S	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-21}$
		$4,5 \cdot 10^{-23}$
PbS	$3,3 \cdot 10^{-15}$	$2,5 \cdot 10^{-27}$
		$1,1 \cdot 10^{-29}$
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$2,7 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{-72}$
		$1 \cdot 10^{-97}$

(произведение растворимости  $2,5 \times 10^{-11}$ ), но не вивзанита  $Fe_3(PO_4)_2 \times 8H_2O$  с кальцитом  $CaCO_3$ .

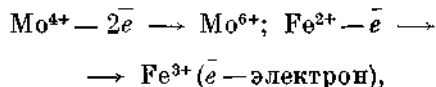
### 3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ИХ РОЛЬ В ГЕОХИМИИ

Окислительно - восстановительными процессами называются такие химические процессы, при которых меняются валентности реагирующих ионов, в отличие от реакций типа

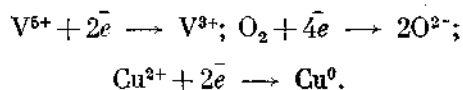


в которых валентности реагирующих ионов не изменяются.

Окислением является реакция с отдачей электронов

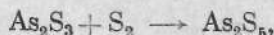
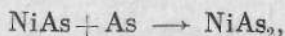
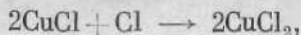


а восстановление — с присоединением:

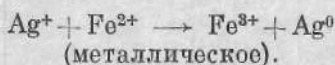


В каждом окислительно-восстановительном процессе имеется атом (ион), отдающий свои электроны, и атом (ион) другого элемента, принимающий их, поэтому всякая окислительная реакция неразрывно связана с восстановительной:  $Ti^{3+} + Fe^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + Fe^{2+}$  — титан окислился, а железо восстановилось до двухвалентного.  $Ni + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow Ni^{2+} + O^{2-}$  — металлический никель окислился до состояния катиона  $Ni^{2+}$ , а атомарный кислород восстановился до аниона  $O^{2-}$ .

Окисление осуществляется не только кислородом, но и любым другим анионообразователем, например:

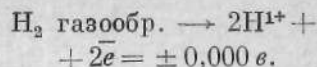


а также ионом, обладающим более высоким окислительно-восстановительным потенциалом

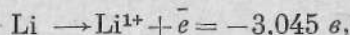


$H_2Te \rightarrow Te^0 + 2H^{1+} + 2\bar{e}$	-0,72
$U^{3+} \rightarrow U^{4+} + \bar{e}$	-0,61
$AsH_3 \rightarrow As^0 + 3H^{1+} + 3\bar{e}$	-0,60
$Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2\bar{e}$	-0,440
$H_2Se \rightarrow Se^0 + 2H^{1+} + 2\bar{e}$	-0,40
$H_3PO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 2H^{1+} + 2\bar{e}$	-0,276
$V^{2+} \rightarrow V^{3+} + \bar{e}$	-0,255
$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2\bar{e}$	-0,136
$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2\bar{e}$	-0,126
$H_2 \rightarrow 2H^{1+} + 2\bar{e}$	$\pm 0,000$
$Ti^{3+} + H_2O \rightarrow TiO^{2+} + 2H^{1+} + \bar{e}$	+0,1
$H_2S \rightarrow S + 2H^{1+} + 2\bar{e}$	+0,141
$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2\bar{e}$	+0,15
$Cu^{1+} \rightarrow Cu^{2+} + \bar{e}$	+0,167
$H_2SO_3 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 4H^{1+} + 2\bar{e}$	+0,17

Поскольку передача электрона есть реакция электрохимическая, она сопровождается образованием разности потенциалов между окислителем и восстановителем. Условно за нулевой уровень принимают реакцию в кислом растворе ( $pH = 0$ ,  $P_{H_2} = 1 \text{ атм}$ )



Тогда наиболее электроотрицательной будет реакция



а наиболее электроположительной

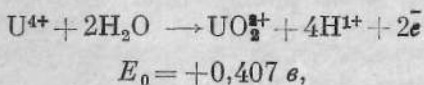


(по другим данным + 2,65 в).

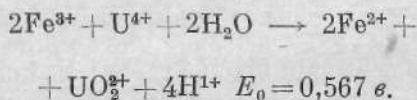
Для геохимических процессов, протекающих в водных растворах в кислой среде, наиболее существенные окислительно-восстановительные потенциалы (в в) приведены ниже (по В. М. Латимеру, 1952 г., с некоторыми дополнениями) (знаки для потенциалов в США приняты обратные).

$U^{4+} + 2H_2O \rightarrow UO_2^{2+} + 4H^{1+} + 2\bar{e}$	+0,334 (в Cl среде)
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\bar{e}$	+0,337
$V^{3+} + H_2O \rightarrow VO^{2+} + 2H^{1+} + \bar{e}$	+0,361
$U^{4+} + 2H_2O \rightarrow UO_2^{2+} + 4H^{1+} + 2\bar{e}$	+0,407 (в $SO_4^{2-}$ среде)
$ReO_2 + 2H_2O \rightarrow ReO_4^{1-} + 4H^{1+} + 3\bar{e}$	+0,51
$Mo^{5+} \rightarrow Mo^{6+} + \bar{e}$	+0,53
$Te + 2H_2O \rightarrow TeO_2 + 4H^{1+} + 4\bar{e}$	+0,53
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + \bar{e}$	+0,771
$2Hg \rightarrow Hg_2^{2+} + 2\bar{e}$	+0,789
$Ag \rightarrow Ag^{1+} + \bar{e}$	+0,799
$V^{2+} + 3H_2O \rightarrow V(OH)_2^{3+} + 2H^{1+} + \bar{e}$	+1,00
$TcO_2 + 4H_2O \rightarrow H_6TcO_8 + 2H^{1+} + 2\bar{e}$	+1,02
$2Br^{1-} \rightarrow Br_2 + 2\bar{e}$	+1,07
$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^{1+} + 4\bar{e}$	+1,229
$Tl^{1+} \rightarrow Tl^{3+} + 2\bar{e}$	+1,25
$Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^{1+} + 2\bar{e}$	+1,28
$2Cr^{3+} + 7H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^{1+} + 6\bar{e}$	+1,33
$2Cl^{1-} \rightarrow Cl_2 + 2\bar{e}$	+1,36
$Pb^{2+} + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^{1+} + 2\bar{e}$	+1,455
$Au \rightarrow Au^{3+} + 3\bar{e}$	+1,51
$Mn^{2+} + 4H_2O \rightarrow MnO_4^{1-} + 8H^{1+} + 5\bar{e}$	+1,52
$Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + \bar{e}$	+1,61
$Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+} + 2\bar{e}$	+1,69
$Au \rightarrow Au^{1+} + \bar{e}$	+1,7
$Co^{2+} \rightarrow Co^{3+} + \bar{e}$	+1,82
$O_2 + H_2O \rightarrow O_3 + 2H^{1+} + 2\bar{e}$	+2,07

Направление окислительно-восстановительной реакции определяется величинами потенциалов: более электроположительная реакция является окислительной по отношению к более электроотрицательной. Например, в кислой сульфатной среде зоны окисления сульфидных месторождений реакция  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + \bar{e}$   $E_0 = +0,771$  в будет окислительной по отношению к реакции



т. е. будет протекать по схеме:



Для вычисления электродвижущей силы этой реакции, поскольку в ней участвуют  $2Fe^{3+}$ , мы согласно закону Лютера должны величину потенциала 0,771 удвоить (+1,542), вычестъ из нее величину потенциала реакции с ураном (0,407) = +1,135 и эту цифру разделить на 2 — число участвующих электронов.

Мерой свободной энергии служит максимальная работа  $A$ , которая выражается уравнением:

$$A = nFE_0,$$

где  $n$  — число фарадеев, протекших через цепь в процессе реакции;

$$F = 96\,487;$$

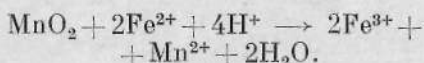
$E_0$  — потенциал цепи, *в*.

Подставляя значения для данной реакции, получаем:  $A = 2,96487 \times 0,567 = 109\,415$  *дж* = 26 151 *кал*. Чем больше разность потенциалов таких реакций, тем энергичнее они протекают.

Та же реакция  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \bar{e}$  будет восстановительной по отношению к реакции в кислом растворе



$$E_0 + 128 \text{ в, т. е.}$$



В первой реакции устойчивы ионы  $\text{Fe}^{2+} + \text{UO}_2^{2+}$ , а во второй  $\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$ .

В приведенных выше реакциях окислительно-восстановительных потенциалов могут сосуществовать ионы правой половины реакции выше уровня рассматриваемой реакции с ионами левой части уравнения реакции, лежащие ниже уровня данной реакции и, наоборот, запрещенные будут ассоциации ионов слева и выше с ионами справа и ниже.

Таким образом, величины потенциалов позволяют предугадать (и объяснить) парагенетические ионы различных валентностей.

В связи с тем что железо является наиболее распространенным в земной коре элементом, присутствующим в разных степенях окисления, им обычно пользуются в качестве эта-

лона «восстановительной» и «окислительной» среды.

Так, в присутствии  $\text{Fe}^{2+}$  в кислом растворе могут с ним сосуществовать  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и не могут с ним сосуществовать  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{JO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$ . С  $\text{Fe}^{3+}$  в кислом растворе могут быть  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{JO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$ .

Величины окислительно-восстановительных потенциалов даны для стандартных условий, если же концентрация иона в 10 раз выше или ниже, то согласно уравнению Нернста

$$E_1 = E_0 + \frac{0,058}{n} \log \frac{C_1}{C_0},$$

где  $E_1$  и  $E_0$  — величины потенциала при данной концентрации и  $1/n$  концентрации;

$n$  — число участвующих в реакции электронов;

$C_1$  — данная концентрация;

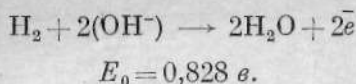
$C_0$  — концентрация  $1/n$  раствора.

Для реакции с участием одного электрона при повышении концентрации величина потенциала увеличится на 0,058 *в*, а при понижении — понизится. Таким образом, в ходе реакции величины потенциалов окислителя и восстановителя меняются до тех пор, пока не сравняются, т. е. будет достигнуто равновесие и реакция прекратится. Роль концентрации всегда необходимо учитывать, и особенно когда в реакции участвуют ионы редких элементов, присутствующие в среде в очень малых количествах.



Роль концентрации сильно скачивается, когда от присутствующих в растворе ионов мы переходим к твердым осадкам, которые реально образуются в результате той или иной окислительно-восстановительной реакции, таких, как  $MnO_2$ ,  $PbO_2$  или  $UO_2$ . Растворимость их весьма мала, а потому и значение потенциала сильно отличается от того, если бы мы имели в растворе  $U^{4+}$  или  $Pb^{4+}$ , и т. д.

Еще значительнее изменение потенциалов при переходе от кислой среды к щелочной. Прежде всего для подавляющего числа катионов это будет в разной степени трудно-растворимые гидроокиси. Главное же заключается в том, что в этих реакциях участвует гидроксильный анион, связанный с образованием воды в щелочной среде реакцией:

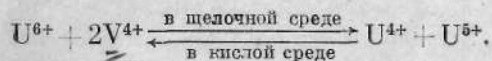


Соответственно, в щелочной среде все окислительно-восстановительные потенциалы ниже, чем в кислой, а так как в реакциях участвует неодинаковое число электронов, то элементы в окислительно-восстановительном ряду часто меняются местами.

Так, если в кислой среде реакция



протекает справа налево (как это было рассмотрено выше), то в щелочной среде она протекает слева направо. То же справедливо и для реакции



Кроме того, так как обычно окисление происходит с участием свободного (газообразного) кислорода атмосферы, потенциал которого остается

практически неизменным, а в щелочных растворах потенциалы уменьшаются, то процессы окисления в щелочной среде протекают легче и энергичнее, чем в кислой. Достаточно вспомнить тот факт, что образовавшийся из кислых растворов мелантерит  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  может существовать достаточно долго; железистого аналога брусита  $Fe(OH)_2$  в природе не существует, потому что выявленная в осадок гидроакись железа на глазах быстро бурет, превращаясь в гидроксид  $FeO \cdot OH$ .

Для химических элементов как в кислых, так и в щелочных растворах, образующих легко растворимые соединения (например, Cr, Se, As и т. д.), для соотношения величин окислительно-восстановительных потенциалов в кислой и щелочной среде нами выведена формула

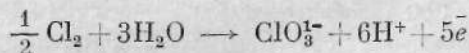
$$E_H = \frac{nE_{OH} - m \cdot (-0,828)}{n}$$

где  $m$  — число участвующих в реакции гидроксильных ионов;

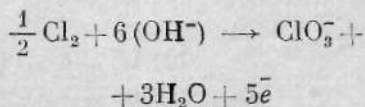
$n$  — число отдаваемых электронов;

$E_H, E_{OH}$  — окислительно-восстановительные потенциалы в кислой и щелочной среде.

Так, если для окисления хлора до хлорновато-кислых солей в кислой среде



требуется потенциал  $+1,46$  в, то в щелочной:



он равен +0,48 в, что хорошо совпадает с цифрами, вычисленными по этой формуле.

(по В. М. Латимеру, с некоторыми дополнениями) для реакций, интересных для геохимика, приведены ниже.

Окислительно-восстановительные потенциалы (в) в щелочной среде

$\text{Ca} + 2(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\bar{e}$	-3,03
$\text{U}(\text{OH})_3 + (\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{U}(\text{OH})_4 + \bar{e}$	-2,2
$\text{Te}^{2-} \longrightarrow \text{Te} + 2\bar{e}$	-1,14
$\text{HPO}_4^{2-} + 3(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	-1,12
$\text{SO}_3^{2-} + 2(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	-0,93
$\text{Se}^{2-} \longrightarrow \text{Se} + 2\bar{e}$	-0,92
$\text{Sn}(\text{OH}^{1+})_3 + 3(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\bar{e}$	-0,91
$\text{PH}_3 \longrightarrow \text{P} + 3\text{H}^{1+} + 3\bar{e}$	-0,89
$\text{H}_2 + 2(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	-0,828
$\text{AsO}_3^{1-} + 4(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	-0,67
$\text{Sb} + 4(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{Sb}(\text{OH})_4^{1-} + 3\bar{e}$	-0,66
$\text{VO}(\text{OH})_2 + \text{OH}^{1-} \longrightarrow \text{VO}_3^{1-} + \text{H}_2\text{O} + \bar{e}$	-0,64
$\text{ReO}_2 + 4(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{ReO}_4^{1-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e}$	-0,594
$\text{Te} + 6(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e}$	-0,57
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^{1-} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \bar{e}$	-0,56
$\text{U}(\text{OH})_4 + 2(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	-0,49
$\text{S}^{2-} \longrightarrow \text{S} + 2\bar{e}$	-0,48
$\text{Se} + 6(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e}$	-0,37
$2\text{Cu} + 2(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	-0,358
$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 5(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e}$	-0,13
$\text{Cu}_2\text{O} + 2(\text{OH}^{1-}) + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\bar{e}$	-0,080
$\text{TlOH} + 2(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{Tl}(\text{OH})_3 + 2\bar{e}$	-0,05
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	-0,05
$\text{NO}_2^{1-} + 2(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{NO}_3^{1-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	+0,01
$\text{SeO}_3^{2-} + 2(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	+0,05
$\text{Hg} + 2(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{HgO} (\text{ромбич.}) + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	+0,098
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^{1-} \longrightarrow \text{Mn}(\text{OH})_3 + \bar{e}$	+0,1
$\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^{1-} \longrightarrow \text{Co}(\text{OH})_3 + \bar{e}$	+0,17
$\text{PbO} (\text{ромбич.}) + 2(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	+0,248
$\text{J}^{1-} + 6(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{JO}_3^{1-} + 3\text{H}_2\text{O} + 5\bar{e}$	+0,26
$\text{TeO}_3^{2-} + 2(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{TeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	+0,4
$4(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e}$	+0,401
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	+0,49
$\text{MnO}_2 + 4(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	+0,60
$3(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{HO}_2^{1-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	+0,88
$\text{O}_2 + 2(\text{OH}^{1-}) \longrightarrow \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	+1,24

Рассмотрим некоторые конкретные примеры окислительно-восстановительных отношений из минералогии гипергенеза.

Многие элементы, образующие изоморфные смеси в эндогенных минералах, разделяются в зоне окисления, так как величины окислительно-восстановительных потенциалов этих элементов различны. Так, марганецсодержащий сидерит  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{CO}_3$  сульфидных месторождений в кислой среде зоны окисления переходит в раствор. Железо легко окисляется до трехвалентных соединений, а марганец в кислой среде остается двухвалентным.  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_2$ , окисляется при  $+1,35$  в, тогда как в кислой среде уже при  $+1,23$  в вода начинает разлагаться с выделением свободного кислорода  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ .

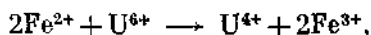
Таким образом, образование пиролюзита возможно только из щелочных растворов. Реакция  $\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2(\text{OH}^-) \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  протекает при  $-0,05$  в, тогда как разложение воды с выделением кислорода в щелочной среде происходит по реакции  $4(\text{OH}^-) \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  только при  $+0,401$  в. Сказанное о пиролюзите относится и к авиценниту  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ , образование которого в щелочной среде происходит тоже при потенциале  $-0,05$  в. Этим хочется объяснить повышенное содержание таллия в  $\text{MnO}_2$ -минералах, хотя Н. Т. Воскресенская на основании своих анализов склонна считать таллий в  $\text{MnO}_2$ -минералах не трех-, а одновалентным.

По той же причине платнерит  $\text{PbO}_2$  и стениерит  $\text{CoO}(\text{OH})$  могут образоваться только из щелочных, а не из кислых растворов.

Интересно, что, если для образования стениерита (черной гидроокиси кобальта)  $\text{CoO}(\text{OH})$  требуется

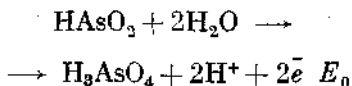
в щелочной среде величина потенциала  $+0,17$  в, то для окисления никеля она  $+0,49$  в, что превосходит потенциал разложения воды ( $+0,401$  в) в щелочной среде. Это обстоятельство объясняет условия разделения кобальта и никеля в щелочной среде в зоне гипергенеза, хотя никель и кобальт разделяются с трудом.

В. Г. Мелковым был сделан ценный вывод о том, что бассетит  $\text{Fe}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  является индикатором кислой среды, потому что в нем содержатся  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{U}^{6+}$ . В условиях же щелочной среды равновесие смещается:

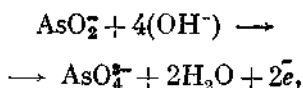


т. е. должны были бы вместо бассетита образоваться урановая чернь ( $\text{UO}_2$ ) и лимонит (если  $\text{P}_2\text{O}_5$  вынесен щелочными растворами) или фосфат окиси железа, если щелочность раствора была не очень высокой.

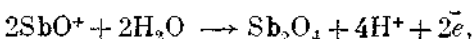
Сурьма и мышьяк, входящие в состав блеклых руд, друг друга изоморфно замещающие, в зоне окисления существенно расходятся, потому что для окисления  $\text{As}^{3+}$  в  $\text{As}^{5+}$  окислительно-восстановительный потенциал в кислых растворах равен  $+0,56$  в



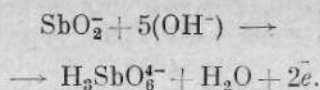
в щелочных растворах равен  $-0,67$  в



тогда как для окисления валентинита  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  в сервантит  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  в кислой среде необходим  $E_0 = +0,68$  в



а в щелочной  $E_0 = -0,40$  в



Г. Тишендорф и Унгетюм в своих работах по геохимии селена и селенидов показали, что отделение селена от серы обусловлено более легкой окисляемостью серы, чем селена. Об отделении селена (окисляющегося до труднорастворимых селенитов тяжелых металлов) от окисляющейся до сульфатов серы в 1938 г. сообщил В. М. Гольдшmidt, подтвердив это термохимическими данными.

Более легкая окисляемость ванадия до ванадатов, чем хрома до хроматов объясняет значительно более широкое распространение в природе ванадатов, чем хроматов.

Говоря об окислительно-восстановительных процессах земной коры, нельзя оставить без внимания роль восстановителей, среди которых в зоне гипергенеза самую существенную роль играют органические соединения, действующие как непосредственно, так и через восстановленные ими сульфаты до сероводорода (при участии сульфатредуцирующих бактерий), окисное железо до закисного и т. д.

К сожалению, во многих геологических работах авторы ограничиваются только понятием  $C_{\text{орг}}$ , тогда как очень небезразлично, какими соединениями оно представлено.

Достаточно сказать, что предельные жирные углеводороды почти не являются восстановителями, почему им и дано название парафины, что в переводе на русский язык означает «мало сродственный». Однако у непредельных углеводородов, содержащих двойную связь  $-\text{C}=\text{C}-$  восстановительные свойства уже начинают проявляться. Они зна-

чительно сильнее проявлены у органических оксикислот. При разложении и углефикации клетчатки растений из клетчатки образуются соединения группы сахаров, из которых сравнительно легко образуется такой сильный восстановитель, как аскорбиновая кислота, способная  $\text{U}^{6+}$  восстанавливать до  $\text{U}^{4+}$ .

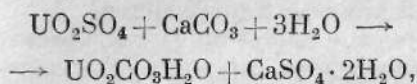
Следует отметить, что частично углефицированные растительные остатки обладают значительно более восстановительными свойствами, чем свежая клетчатка и более восстановительными, чем даже бурый уголь. В ряду бурый уголь — каменный уголь — антрацит — шунгит — графит восстановительные свойства убывают.

#### 4. РОЛЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Под комплексными соединениями понимают такие, в узлах кристаллической решетки которых помещаются комплексные ионы, самостоятельно существующие в растворе и по своим химическим свойствам отличающиеся от свойств слагающих их элементов. В отличие от комплексных соединений в двойных солях типа  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$  при растворении образуются простые ионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Между комплексными соединениями с большой константой нестойкости и двойными солями существуют промежуточные по свойствам соли.

Комплексные соединения имеют очень большое значение для геохимии и в частности для миграции в гипергенных условиях. Из химии известно, что комплексные соединения характеризуются аномальной растворимостью.

В качестве примеров условий образования комплексных соединений могут быть приведены такие минералы, как кераргирит  $\text{AgCl}$  и шарпит  $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , характеризующиеся плохой растворимостью в воде. Но если на первый подействовать водой с высоким содержанием  $\text{NaCl}$ , а на второй — с содержанием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , то получатся легко растворимые комплексные соединения состава  $\text{Na}[\text{AgCl}_2]$  и  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ , в виде которых эти минералы перейдут в раствор. Но если шарпит может образоваться в результате реакции с  $\text{CaCO}_3$



то соединение  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ , в котором уран находится в виде комплексного аниона  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ , в отличие от  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ , известняками не осаждается.

В качестве природных гипергенных комплексных соединений могут быть указаны следующие минералы: калькурмолит  $\text{Ca}[\text{UO}_2)_3(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_3]8\text{H}_2\text{O}$ , ликазит  $\text{Cu}_6(\text{OH})_7\text{PO}_4(\text{NO}_3)_2$ , бетпакдалит  $\text{CaFe}^{3+}[\text{As}_2\text{Mo}_5\text{O}_{24}]4\text{H}_2\text{O}$ , шрекингерит  $\text{NaCa}_3(\text{UO}_2)\text{F}(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , возможно брадлейит  $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{PO}_4)\text{CO}_3$  и многие другие.

Химические свойства комплексного аниона существенно отличны от свойств элементарного катиона, который может стать центральным атомом комплексного аниона.

Элементами-комплексообразователями служат ионы, обладающие большой поляризационной способностью, т. е. ионы сравнительно высокой валентности, соответственно с небольшим ионным радиусом. Очень благоприятны для этого элементы с достраивающимися элек-

тронными оболочками (Fe, Сг и т. д.) и элементы, образующие катионы с 18-электронной внешней оболочкой (Ag, Hg, Cu и т. д.), которые играют в комплексном ионе роль «центрального» атома. Аддендами, или лигандами, иначе радикалами, окружающими центральный атом, могут быть  $\text{F}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , анионы органических кислот и т. д., которые как бы «экранируют» центральный атом.

Между степенью «закомплексованности»  $\Phi = \frac{C_M}{[M]}$  и величиной окислительно-восстановительной потенциала  $E$ , по К. Б. Яцмирскому и В. П. Васильеву (1959), существует зависимость:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_M}{[M]} \quad \text{или} \quad \ln \Phi = \frac{nF}{RT} E,$$

где  $n$  — число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции;

$F$  — постоянная Фарадея (96 487);

$C_M$  — концентрация иона металла-комплексообразователя в растворе;

$[M]$  — равновесная концентрация свободных ионов металла.

Отношение произведения свободных ионов, находящихся в равновесии с комплексными ионами, называют «константой нестойкости». Например, константа нестойкости аниона  $\text{HgJ}_4^{2-}$  будет

$$K = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{J}^-]^4}{[\text{HgJ}_4^{2-}]} = 10^{-31}.$$

Чем меньше величина этой константы (т. е. чем больше число, стоящее со знаком минус в показателе степени), тем прочнее данный комплекс.

Между константой нестойкости и величиной окислительно-восстановительного потенциала суще-

ствует вышеуказанная зависимость, выражающаяся, например, для соединений золота такими цифрами (табл. 38).

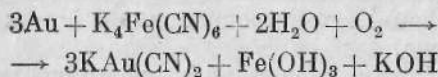
Таблица 38  
ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ НЕСТОЙКОСТИ ОТ ВЕЛИЧИНЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА ( $E_h$ )

Комплексный анион	Константа нестойкости	$E_h$ (в) <sup>W</sup>
$AuCl_4^-$	$5 \cdot 10^{-22}$	+1,00
$AuBr_4^-$	$\sim 10^{-32}$	+0,86
$Au(CNS)_4^-$	$10^{-42}$	+0,66
$Au^{3+}$	0	+1,51

\* Из окислительно-восстановительных процессов (уравнение Нернста) известно, что чем ниже концентрация, тем ниже величина потенциала. Чем меньше константа нестойкости, тем ниже концентрация свободных ионов и, соответственно, ниже окислительно-восстановительный потенциал.

Величина потенциала роданидного комплекса золота ниже (+0,66), чем у железа ( $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} = +0,771$ ), но тем не менее интенсивно красное соединение железа  $Fe(CNS)_3$  вряд ли может быть хорошим растворителем металлического золота, так как с  $[CNS^{1-}]$ -ионами  $Fe^{3+}$  само образует комплексы, для которых константы нестойкости  $K_{[FeCNS^{2+}]} = 1,12 \cdot 10^{-3}$  (ионная сила = 0) и  $8,7 \cdot 10^{-3}$  (ионная сила = 1,28), а  $K_{[Fe(CNS)_2^{1+}]} = 5 \cdot 10^{-2}$  (ионная сила = 1,28).

Однако золото способно растворяться в нейтральном растворе ферроцианида калия:



разрушая очень прочный ферроцианидный комплекс и осаждая

$Fe(OH)_3$ . Комплексные соединения, не реагирующие с одним реагентом, способны реагировать, как некомплексные, с другим реагентом.

Для геохимии имеют большое значение комплексные соединения  $Fe^{3+}$  с органическими кислотами. Если щелочи из них не способны осадить  $Fe(OH)_3$ , то щелочные сульфидные растворы все же осаждают из них сернистое железо. Еще более прочный ферроцианидный комплекс  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  ( $K = 10^{-35}$ ; ионная сила равна 0) не дающий со всеми обычными реагентами реакцию на  $Fe^{2+}$ , дает эту реакцию с органическим реагентом  $\gamma$ - $\gamma$ -дипиридиллом.

Полная энергия  $G$  образования комплексного иона из «газообразных» ионов, т. е. вырванных из кристаллической решетки и перенесенных в бесконечность, и центрального иона, по К. Б. Яцимирскому, выражается уравнением:

$$G = G_i + P_k,$$

где  $P_k$  — энергия поляризации;  
 $G_i$  — теплота образования «газообразных нейтральных аддендов и «газообразного» центрального иона при участии только электростатических сил.

Величина  $G_i$  определяется по формуле:

$$G_i = kn \frac{Ne\mu}{(r+r_w)^2},$$

где  $k$  — переводной коэффициент для перехода, *ккал*;

$n$  — число аддендов;

$N$  — число Авогадро ( $6,02252 \times 10^{23}$ );

$e$  — заряд электрона ( $4,8022 \times 10^{-10}$  электростатических единиц);

$\mu$  — дипольный момент адденда (для воды 1,85);

$r$  — радиус центрального иона;  
 $r_w$  — расстояние до середины диполя.

Количество энергии  $U$ , выделяющееся при образовании из элементарных ионов комплексного иона, выражается уравнением:

$$U = n(w - S_p) \frac{e}{(r + r_w)^2},$$

где  $n$  — число аддендов;

$w$  — заряд;

$S_p$  — коэффициент экранирования, равный отношению величин силы отталкивания и силы притяжения координированных ионов;

$e$  — заряд электрона;

$r + r_w$  — расстояния между центрами иона-адденда и иона-комплексообразователя.

Если до сих пор мы рассматривали в основном внутреннюю координационную сферу комплексного соединения, т. е. центральный атом с присоединенными к нему аддендами в соответствии с координационным числом центрального атома, но большего заряда, то эти избыточные заряды аддендов компенсируются зарядами катионов, лежащих во внешней координационной сфере. Чаще всего такими катионами могут быть ионы щелочных металлов.

Следует отметить, что иногда для комплексного иона очень безразлично, какой катион лежит во внешней координационной сфере. Так, если в случае калия образуется вполне устойчивый минерал ромбической сингонии эритросидерит  $K_2[FeCl_5 \cdot H_2O]$ , то при замене калия натрием (как показали наши исследования и исследования А. И. Спирягиной) комплексного соединения при нормальных условиях не образуется. В обширной группе минералов, известных под названием «ура-

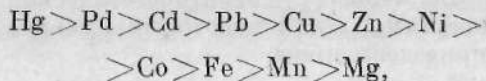
новых слюдок», внутренняя координационная сфера состоит из прочного уранофосфатного, ураноарсенатного или уранованадатного «аниона» типа  $[(UO_2)_2(PO_4)_2]^{2-}$  или  $[(UO_2)_2(VO_4)_2]^{2-}$ , а во внешней координационной схеме в качестве легко взаимозамещаемых катионов могут быть  $Ca^{2+}$ ,  $K^{1+}$ ,  $Na^{1+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и другие, тогда как во внутренней координационной сфере замещение  $PO_4^{3-}$  на  $AsO_4^{3-}$  или  $VO_4^{3-}$  происходит несравненно труднее.

По К. Б. Яцимирскому, убывающая устойчивость ковалентных комплексов в водных растворах выражается рядами:

для трехвалентных катионов



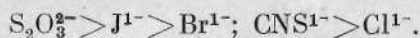
для двухвалентных



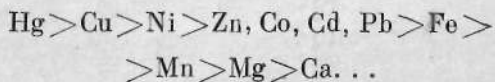
для одновалентных



для анионов



Устойчивость комплексов, с промежуточным типом связи (для двухвалентных катионов)



В строении комплексных соединений обычно вокруг центрального атома располагается несколько аддендов, но в таких соединениях, как уранофосфаты, уранованадаты и др., где на один  $U$  приходится только один  $V$ ,  $As$ ,  $P$ , иногда трудно бывает сказать, что является центральным атомом и что аддендом. На помощь приходит таблица величин электро-

статических энергий тетраэдрических оксианионов, предложенная венгерским геохимиком Г. Грасселли.

Электростатическая энергия тетраэдрических оксианов

$$U_p = - \frac{4(Z_k Z_a - S_p Z_a^2)}{r_k + r_a},$$

где  $r_k$  и  $r_a$  — радиусы катиона и аниона;

$z_k$  и  $z_a$  — их заряды;

$S_p$  — фактор экранирования, зависящий от типа расположения анионов. Четыре (4) — координационное число, поскольку речь идет о тетраэдрическом оксианионе.

Величины электростатической энергии  $U_p$  для некоторых анионов приведены ниже.

Анионы	$-U_p$
$\text{MO}_4^{2-}$	0,63
$\text{BeO}_4^{2-}$	0,73
$\text{GaO}_4^{3-}$	4,68
$\text{AlO}_4^{5-}$	4,93
$\text{ZrO}_4^{4-}$	8,07
$\text{HgO}_4^{4-}$	8,11
$\text{SnO}_4^{4-}$	8,34
$\text{TiO}_4^{4-}$	8,47
$\text{GeO}_4^{4-}$	9,09
$\text{SiO}_4^{4-}$	9,65
$\text{NbO}_4^{3-}$	12,33
$\text{TaO}_4^{3-}$	12,39
$\text{SbO}_4^{3-}$	12,76
$\text{VO}_4^{3-}$	12,96
$\text{AsO}_4^{3-}$	13,81
$\text{PO}_4^{3-}$	14,61
$\text{MoO}_4^{2-}$	16,80
$\text{WO}_4^{2-}$	16,80
$\text{TeO}_4^{2-}$	17,24
$\text{CrO}_4^{2-}$	17,60
$\text{SeO}_4^{2-}$	18,59
$\text{SO}_4^{2-}$	19,80

Так как  $U_p$  у  $\text{AlO}_4^{5-}$  меньше (4,93), чем у  $\text{SiO}_4^{4-}$  (9,65), можно утверждать, что в нефелине  $\text{NaAlSiO}_4$  алюминий играет роль центрального атома, а  $\text{SiO}_4^{4-}$  — адденд.

В соединениях  $\text{SiO}_2$  с  $\text{P}_2\text{O}_5$  мы имеем кремнефосфаты, а не фосфосиликаты. Желтый осадок, в виде которого химики-аналитики определяют фосфор, имеет состав  $(\text{NH}_4)_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$ .

Исходя из величин  $U_p$  для  $\text{PO}_4^{3-}$  (14,61) и  $\text{MoO}_4^{2-}$  (16,80), и учитывая, что на один P приходится 12 Mo, можно убедительно говорить о том, что в данном случае образуется фосфолибдат, а не молибдофосфат.

Все многообразие природных комплексных соединений можно подразделить на две большие неравноценные группы: соли гетерополикислот (урано-ванадаты, шрекингерит и т. д.), которые слагают комплекс из соединений двух или более химических элементов, и соли изополикислот, анион которых представляет собой своеобразный полимер кислоты какого-либо одного элемента. Например, изополикислоты бора, представленные следующими минералами: бура  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_7] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , улксит  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , гидроборацит  $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , большое число других Ca—Mg-солей этой изополикислоты бора и еще более полимеризованные боратные анионы, как, например, в калиборите  $\text{KMg}_2\text{B}_{11}\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и джигорите  $\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Среди фосфатов солью изополифосфорной кислоты служит эгейит  $\text{CuFe}_{14}^+(\text{PO}_4)_{10}(\text{OH})_{14} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ , среди ванадатов могут быть названы хьюэтит  $\text{CaV}_6\text{O}_{16} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и паскоит  $\text{Ca}_2\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ .

Область комплексных соединений, образуемых различными химическими элементами, может быть



нанесена на диаграмму ионных потенциалов в координатах: валентность — ионный радиус. В секторе, ограничивающем снизу сектор комплексных соединений, располагаются элементы, образующие изополикислоты бора, кремния, ванадия, фосфора, а само поле химических элементов, образующих изополикислоты, располагается по широкой диагонали периодической системы между III и VI группами, как это показано ниже:

III	IV	V	VI
B	—	—	—
—	Si	P	—
—	Ti	V	Cr
—	—	Nb	Mo
—	—	Pa	W
—	—	—	U

## 5. КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГЕОХИМИИ

Эти процессы чрезвычайно широко распространены в природе и особенно в зоне гипергенеза \* и имеют для геохимии очень большое значение. К числу таких процессов могут быть отнесены следующие.

1. Образование зелей, т. е. коллоидных растворов, содержащих значительно большее количество труднорастворимого вещества, чем то, которое может удержаться в насыщенном истинном растворе. Это явление значительно расширяет миграционную способность элементов.

2. Коагуляция — выпадение зелей в осадок в виде геля. Происходит под влиянием повышения температуры, но чаще под действием повышенной концентрации солей. Например, присутствующие в речной

воде золи коагулируют, когда река впадает в море и пресные речные воды смешиваются с соленой морской водой. В зависимости от природы золи некоторые соли действуют как особо энергичные коагулянты. Так, по нашим (с Л. И. Игнатовой) исследованиям черный уранокремневый золь, выдерживавший значительные колебания pH и нагрев до кипения, не коагулировавший в течение нескольких лет, под действием раствора  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  или золя сульфида меди немедленно коагулировал. Согласно правилу Шульце, чем выше валентность катиона, тем сильнее его коагулирующее действие.

3. Пептизация — процесс, обратный коагуляции, когда под влиянием определенных электролитов (а в отдельных случаях и при разбавлении соленых вод пресными) коагель вновь переходит в золь. Например, гель гидроокиси железа под влиянием небольших количеств  $\text{FeCl}_3$  или  $\text{HCl}$  переходит в золь красно-бурого цвета.

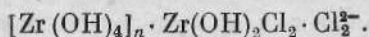
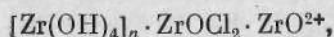
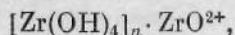
4. Явления адсорбции и десорбции. Коллоидные частицы представляют собой неправильные очень малые обломки кристаллической решетки, образно выражаясь, с «беспорядочно зазубренными краями». При такой структуре коллоидные частицы обладают огромным числом ненасыщенных валентных связей, в противоположность кристаллическим веществам (даже очень мелким), на поверхности которых количество ненасыщенных валентных связей минимально. Такая структура коллоидных частиц способствует поглощению ими из ненасыщенных растворов ионов посторонних веществ, понижающих их удельную поверхностную энергию. Это явление называется адсорбцией, когда речь идет о поверхностном поглощении, или

\* Ф. В. Чухров «Коллоиды в земной коре». М., изд. АН СССР, 1955.

абсорбцией, когда вещество проникает и внутрь коллоида. В обобщенном виде явление поглощения называют просто сорбцией. Сорбция всегда селективна, т. е. данный коллоид сорбирует только определенные вещества и не сорбирует других, присутствующих часто в значительно более высоких концентрациях. Так,  $MnO_2$  может сорбировать литий, кобальт, барий, таллий, вольфрам и некоторые другие элементы. Процессы сорбции являются очень важным геохимическим фактором концентрации химических элементов, особенно учитывая, что поглощение происходит из далеко не насыщенных растворов.

Десорбция происходит под влиянием других солей (очень благоприятны соли многовалентных катионов небольшого размера  $Be^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  или под влиянием кислот, а десорбция анионов  $HSiO_3^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^{2-}$  — под влиянием щелочей.

5. Взаимное осаждение (соосаждение) коллоидов происходит, если коллоидные частицы несут электростатические заряды противоположных знаков. Такие заряды возникают потому, что коллоидная частица не идеально отвечает составу, например  $[Fe(OH)_3]_n$ , а может иметь состав  $[Fe(OH)_3] \cdot Fe^{3+}$  (положительно заряженный гель) или  $[Fe(OH)_3](OH)_n^{m-}$  (отрицательно заряженный). Так, для коллоидной  $Zr(OH)_n$  возможны следующие составы сложных частиц — «мицелл».



Преобладают первые две формы, поэтому коллоидные гидроокиси Zr,

Ti, Th, Ce, Cd, Cr, Al,  $Fe^{3+}$  несут положительный заряд.

Отрицательный заряд несут на себе сульфиды As, Sb, Cd, Cu, Pb, затем  $H_2SiO_3$  и гидроокислы  $Mn^{4+}$ ,  $U^{6+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Mo^{5+}$ ,  $W^{5+}$  и элементарные S, Ag, Au, Pt, а также иногда гидроокись железа. В случае отрицательно заряженной  $Fe(OH)_3$  от нее «отталкиваются» одноименно заряженные частицы  $MnO_2$ ,  $UO_2(OH)_2$  и др. Отрицательный заряд  $Fe(OH)_3$  может быть объяснен частичной сорбцией ею таких анионов, как  $HPO_4^{2-}$ ,  $HSiO_3^-$ ,  $VO_4^{3-}$  и др. Такая гидроокись железа всегда свободна от марганца, и даже если она образовалась вблизи уранового месторождения, урана совершенно не содержит, а если уран присутствует в незначительных количествах, он выделяется на лимоните в виде желтых иголок урапофана  $Ca(UO_2)_2Si_2O_7 \cdot 6H_2O$ .

Если гидроокись железа заряжена положительно, она энергично соосаждает  $MnO_2$  (отчего геологи-практики часто такие лимониты называют «железо-марганцевыми окислами») и в ней, не образуя своих самостоятельных минералов, могут иногда в заметных количествах соосаждаться гидроокислы урана. Такая двойственная роль железа имеет большое значение в изучении поведения химических элементов в зоне гипергенеза.

## 6. БИОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Самым ярким биохимическим процессом является эндотермический процесс фотосинтеза, приводящий к восстановлению (прямо или косвенно) такого прочного соединения, как  $H_2O$  с выделением свободного кислорода, а освобождающийся водород с  $CO_2$  образуют органические соединения.

В результате жизнедеятельности организмов в них часто происходит значительное накопление таких элементов, которые в окружающей среде присутствуют в незначительных количествах, как, например, йод в морской капусте или кремний в кремнистом скелете некоторых микроорганизмов.

В присутствии органического вещества сульфаты бактериями восстанавливаются до сульфидов; существуют бактерии, способствующие окислению серы (в присутствии влаги воздуха) в серную кислоту. Эти примеры ярко демонстрируют своеобразную специфику биохимических процессов.

#### 7. ПЕРЕНОС ВЕЩЕСТВ В ЭКЗОГЕННЫХ УСЛОВИЯХ

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

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

Так, по Г. В. Лопатину, за год со всей суши (без Антарктиды, Гренландии и Канадского архипелага) общей площадью в 130,75 млн. км<sup>2</sup> сток воды составляет 35,224 км<sup>3</sup>. При средней мутности воды рек 360 г/м<sup>3</sup> сток взвешенных наносов составляет

12,695 млн. т в год, а растворенных 4,869 млн. т. Донные наносы (валуны, галька и т. д.) для крупных рек обычно не превышают 10% от массы взвешенных наносов, а количество растворенных веществ, исходя из вышеприведенных данных, составляет 38,4% от веса взвеси, обычно же оно колеблется в пределах 10—30%, а для прозрачных рек достигает 50% и более.

По А. Поддереваарту (1955), годовой сток рек 37 км<sup>3</sup> (по Кьюнепу). При средней солености рек 0,0146% ежегодно выносятся 5,4 млрд. т растворенных веществ, а современный ежегодный вынос в море веществ в виде суспензии составляет 12 км<sup>3</sup>, что при удельном весе 2,7 равно 32,5 · 10<sup>9</sup> т, а вместе с растворенными веществами годовой вынос только реками составляет около 38 млрд. т. В зависимости от скорости течения реки (при достаточном количестве воды) изменяется размер переносимого материала. Так, быстрые горные реки катят валуны (100—500 мм и более) и полностью уносят песок, при меньшей скорости течения (эти скорости приводятся в руководствах по физической геологии и по литологии) валуны сменяются галькой (размеры ее 10—100 мм) и при медленном течении реки отлагают песок с размерами частиц 0,1—2 мм. Алевриты имеют размер зерен 0,01—0,1 мм и глины — менее 0,01 мм.

Чем меньше размер частиц, тем более они мономинеральны. Так как удельный вес минералов различный, то при процессе седиментации (это особенно касается перемыва в мелководных бассейнах) может происходить сортировка минералов с образованием титаномагнетитовых песков, цирконовых, монацититовых, рутиловых россыпей и т. д., т. е. чисто фи-

зические природные процессы обогащения по удельному весу приводят к концентрации минералов.

Но измельчение частиц имеет и чисто геохимическое значение — чем меньше размер частицы, тем быстрее и легче она подвергается химическому воздействию воды, углекислоты, почвенных кислот в гумидных условиях или щелочных природных растворов в обстановке аридного климата.

Поэтому если в песках, кроме кварца и особо устойчивых минералов типа циркона, удастся еще встретить и полевые шпаты и роговую обманку, в глинах вместо этих минералов будут каолинит, лимонит и хлоритоподобные минералы.

Средний химический состав рек мира по данным В. Д. Келлера (1957) выражается такими цифрами (в %):

CO <sub>2</sub>	35,15	Mg	3,41
SO <sub>4</sub>	12,14	Na	5,79
Cl	5,68	K	2,12
NO <sub>3</sub>	0,90	SiO <sub>2</sub>	11,67
Ca	20,39	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,75
100,00			

Пересчет ведется на CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-ион, но правильнее было бы рассчитывать на HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ион.

Состав речных вод значительно варьирует от того, протекают ли реки по пустынным засушливым часто засоленным местам или по болотистым равнинам, снабжающим их

большим количеством органических соединений. Сильно влияет состав горных пород, омываемых реками, в частности известняки заметно повышают содержание в них кальция, тогда как реки, протекающие по гранитным массивам или по глинистым сланцам, содержат в себе малое количество растворенных солей. Сказывается и климатическая зональность. Реки бикарбонатного типа сменяются сульфатным, в засушливых областях — хлоридным типом.

В качестве примера, по данным В. Д. Келлера, приведем резко различающиеся по составу воды реки Шенондоа (Западной Вирджинии, США), протекающей по известнякам, и реки Демерария (в Британской Гвиане), протекающей по латеритовым породам (табл. 39).

Анализы вод некоторых рек Советского Союза (по О. А. Алекину, 1953) приведены в табл. 40.

Если в воде океана соотношение между ионами выражается так: Cl > SO<sub>4</sub> > CO<sub>3</sub> и Na > Mg > Ca, то в среднем составе рек мира CO<sub>3</sub> > SO<sub>4</sub> > Cl и Ca > Na > Mg. В водах засушливых районов SO<sub>4</sub> > CO<sub>3</sub> > Cl.

Химические элементы, находящиеся в растворенном состоянии в водах рек, могут присутствовать:

1) в виде элементарных катионов: Na<sup>1+</sup>, K<sup>1+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> и анионов: Cl<sup>1-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и анионов органических кислот;

Таблица 39

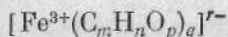
СОСТАВ ВОД РЕК ШЕНОНДОА И ДЕМЕРАРИЯ

Реки	Содержание, %										
	CO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub>	Cl	NO <sub>3</sub>	Ca	Mg	Na	K	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Шенондоа	47,22	4,43	2,14	1,86	22,85	5,86	3,86	1,00	10,71	—	0,07
Демерария	12,84	1,15	10,32	0,97	0,38	2,65	10,93	1,69	55,92	—	3,15
Суммы = 100,00%											

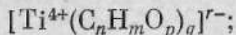
## СОСТАВ ВОД РЕК СОВЕТСКОГО СОЮЗА

Реки	Содержание												
	мг/л							%					
	Ca	Mg	Na+K	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub>	Cl	Сумма ионов	Ca	Mg	Na+K	HCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Cl
Москва (с. Татарово)	61,5	14,2	23	250,7	5,6	2,3	357,3	17,2	4,0	6,4	70,2	1,6	0,6
Нева (с. Ивановское)	8,0	1,2	3,8	27,5	4,5	3,8	48,8	16,4	2,5	7,8	56,3	9,2	7,8
Волга г.	80,4	22,3	12,5	210,4	112,3	19,9	457,5	17,5	4,9	2,7	45,9	24,7	4,3
Вольск													
Кура (с. Сольяны)	47,5	19,7	34,5	170,8	71,6	38,3	382,4	12,4	5,2	9,0	44,7	18,7	10,0

2) в виде комплексных анионов типа  $[Y(CO_3)_3]^{3-}$ ;  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ ,  $[Fe(HCO_3)_4]^{2-}$  или с органическими аддендами типа



или



3) в виде коллоидных растворов (золей)  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $Ti(OH)_4$ ,  $MnO_2 \cdot nH_2O$ ;  $SiO_2 \cdot nH_2O$  и др., в частности многих органических соединений;

4) в виде растворенных молекул: многие растворимые органические соединения, в частности углеводы типа  $C_6H_{12}O_6$ , а также молекулы неорганических солей, которые не полностью диссоциируют на ионы.

Приведенные данные для разбора сущности процессов сознательно упрощены, потому что в природе в действительности все обстоит много сложнее. Физико-химическому рассмотрению состояния элементов в растворах посвящена статья С. А. Брусилковского (1963), в которой он от-

мечает, что большинство элементов в природных водах присутствуют не в виде элементарных ионов, а в виде гидроксикомплексов, полимерных ионов и комплексных соединений с анионами. На основании расчетов им показано, что «в насыщенном при 25° С растворе гипса недиссоциированных молекул  $CaSO_4$  приблизительно в 2,5 раза больше, чем ионов  $Ca^{2+}$ .

Далее им показано, что в морской воде  $\frac{1}{3}$  кальция и магния находится в виде недиссоциированных сульфатных комплексов, второе место среди анионов занимает  $NaSO_4^-$  и всего 8% сульфата находится в виде свободных анионов  $SO_4^{2-}$ .

С. А. Брусиловским из величин констант подсчитано, что в нейтральном растворе на один ион  $Fe^{3+}$  приходится примерно 30 тыс. ионов  $Fe(OH)^{2+}$ , 6 млн. ионов  $Fe(OH)_2^+$  и 7 млрд. молекул истинно растворенной, но недиссоциированной гидроокиси  $Fe(OH)_3$ . При оценке растворимости по содержанию  $Fe^{3+}$ -ио-

нов ошибка достигает 10 порядков.

При этом следует помнить, что повышение ионной силы раствора значительно понижает комплексобразование (напомним, что ионная сила раствора  $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$ , где  $z$  — валентность данного иона,  $m$  — моляльность иона в растворе).

Колебание величин pH и Eh, степени минерализации вод и их химического состава влияет на смещение физико-химических равновесий, устанавливающихся в водах, причем у больших рек в их верхнем и нижнем течении эти условия могут значительно изменяться. Соответственно изменяется и химический состав преобладающих растворенных веществ реки от ее истоков до устья, т. е. можно говорить о гидрохимических фациях рек (Максимович, 1947).

По Г. А. Максимовичу, гидрохимическая фация рек «это такой участок русла, воды которого на всем своем протяжении характеризуются одинаковыми гидрохимическими условиями», определяемыми преобладающими компонентами (концентрация может несколько изменяться, но преобладание одних и тех же веществ сохраняется). Гидрохимические фации объединяются в формации по преобладающему компоненту: 1) кремнеземная; 2) гидрокарбонатная; 3) сульфатная; 4) хлоридная; 5) кальциевая, имеющая малое значение.

Преобладающие компоненты по мере повышения концентрации сменяются в таком порядке:  $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{NaCl}$ . На основании 3245 анализов для 229 рек мира Г. А. Максимовичем установлено 12 фаций, для которых в разной последовательности их содержаний сочетаются такие преобладающие

компоненты: 1)  $\text{SiO}_2 - \text{HCO}_3 - \text{Na}$ ; 2)  $\text{HCO}_3 - \text{Ca} - \text{SiO}_2$ ; 3)  $\text{SO}_4 - \text{Ca} - \text{HCO}_3$ ; 4)  $\text{SO}_4 - \text{Cu} - \text{Na}$ ; 5)  $\text{Cl} - \text{Na} - \text{SO}_4$ . Большие реки, особенно текущие в меридиональном направлении через разные климатические зоны, полифациальны.

Фации  $\text{SiO}_2$  и  $\text{HCO}_3 - \text{SiO}_2$  встречаются в зоне тундр и в горных потоках, протекающих по кристаллическим силикатным породам. Избыточное увлажнение, низкие температуры, медленное растворение, низкие концентрации с преобладанием указанных компонентов способствуют накоплению  $\text{SiO}_2$  и  $\text{HCO}_3$ . В зоне тундр наблюдается повышенное содержание медленно окисляющейся органики. Те же фации, но с высокими концентрациями, в том числе и продуктов разложения растений, характерны для влажных тропиков, где происходит быстрое разложение силикатов (латеритный тип выветривания), например, реки Южной Азии и Зондского архипелага, реки лесов Центральной Африки, Бразилии и т. д.

Гидрокарбонатно-кальциевые гидрохимические фации типичны для умеренного климата, лесной зоны и сиалитно-карбонатного выветривания (вся Европа, Сибирь, большая часть США).

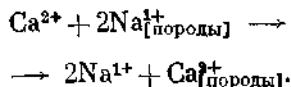
Сульфатные фации типичны для сухих степей, хлоридные — для пустынно-степной зоны с высокой среднегодовой температурой и значительным испарением при небольшом количестве осадков, небольшим растительным покровом и низким содержанием гумуса.

В переносе веществ в экзогенных условиях реки играют очень важную роль. Помимо механического переноса взвешанных частиц и донных осадков, количество растворенных веществ («Сток растворенных ве-

ществу) выражается ежегодно очень большими числами (табл. 41).

В природных водах неизменно протекают химические реакции, связанные с растворением легкорастворимых соединений из омываемых горных пород и с привносом соединений притоками иной минерализации.

Кроме того, имеют место метасоматические ионно-обменные реакции с омываемыми породами типа:



Очень большое значение имеют реакции, вызванные жизнедеятельностью организмов или продуктами их разложения. Кроме специфических биохимических реакций концентрации организмами  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  и т. д. очень большое значение имеют восстановительные процессы действием органических соединений — продуктов распада. Например, восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  и тем более  $\text{MnO}_2$  до соединений двухвалентного марганца, а при участии бактерий восстановление ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  до  $\text{S}^{2-}$  в виде  $\text{H}_2\text{S}$  или связывающейся в форме марказита или пирита.

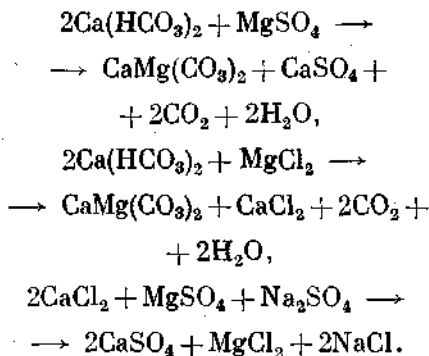
Продукты гидролиза  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (точнее  $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ )  $\cdot n\text{MnO}_2 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$  (образующиеся при окислении), коллоидная кремневая кислота, а также аморфные труднорастворимые органические соединения играют роль сорбентов, а так как сорбция всегда селективна, то соответственно происходит обеднение раствора одними компонентами и относительное обогащение другими. Таким образом, природные воды претерпевают значительные изменения. Назовем отдельные конкретные химические реакции.

Реакции сульфатно-хлоридных вод

Таблица 41  
КОЛИЧЕСТВО РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ  
ДЛЯ РЯДА РЕК СОВЕТСКОГО СОЮЗА  
(ПО О. А. АЛЕКИНУ)

Реки	Годовой сток, млн. м	Объем, км <sup>3</sup>	Площадь бассейна, тыс. км <sup>2</sup>	Показатель стока, м/км <sup>2</sup> в год
Волга . . . . .	46,5	255	1380	33,7
Лена . . . . .	41,3	488	2425	17,0
Обь . . . . .	30,2	394	2485	12,2
Енисей . . . . .	29,5	548	2599	11,4
Днепр . . . . .	8,13	53	503	16,2
Дон . . . . .	6,22	28	422	14,7
Сырдарья . . . . .	6,05	14	218	27,8
Терек . . . . .	3,09	11	43,7	70,7
Нева . . . . .	2,87	82	232	10,2
Риони . . . . .	2,16	13	13,4	161

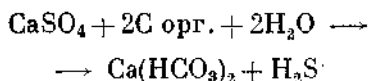
с бикарбонатом кальция с образованием хлоридных вод:



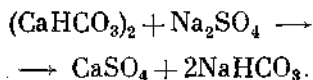
Этот процесс, изученный Н. С. Курнаковым, послужил объяснением превращения озер морского типа, преимущественно сульфатно-хлоридных:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  в озера континентального типа, существенно хлоридные:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ .

Более метаморфизованными являются воды содовых озер, извест-

ные на юге Забайкалья, в Восточном Казахстане, в Египте и в США, где в обстановке сухого климата происходят не только далеко идущие процессы кристаллизационной дифференциации, но и восстановление сульфатов сульфат-редуцирующими бактериями по схеме:



и



Если обычные природные подземные воды являются гидрокарбонатно-сульфатными со сравнительно невысоким содержанием Cl-ионов и, кроме кальция, содержат натрий и магний, то воды глубоких буровых скважин часто бывают значительно минерализованными, существенно хлор-кальциевыми.

Такая метаморфизация обусловлена как вышеприведенной реакцией Н. С. Курнакова, так и восстановлением  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов (находящихся в осадочных толщах) углеводородами (битумами) при участии бактерий с образованием  $\text{H}_2\text{S}$ , который очень легко с железистыми соединениями вмещающих пород образует дисульфиды железа. Естественно, что воды нефтяных месторождений являются хлор-кальциевыми. Хлор-магниевые воды — морского происхождения (включая и озера морского происхождения). Сульфатно-натриевые воды — континентального происхождения, связаны с выщелачиванием продуктов выветривания горных пород, содержавших первичные сульфиды, а также со вторичными ионно-обменными реакциями, когда кальций замещает поглощенный породой натрий.

И, наконец, гидрокарбонатно-натриевые воды являются продуктом далеко прошедшей метаморфизации вод ионного состава. В качестве первичных такие воды образуются при выщелачивании продуктов выветривания ультращелочных интрузивных пород. По степени минерализации воды подразделяются на: пресные 0,1%; солоноватые 0,1—2,5% (соленость воды океана 3,5%; соленость воды Черного моря 1,8%); соленые воды (выше солености моря)  $> 5\%$ .

С химической точки зрения очень удобна классификация природных вод, предложенная О. А. Алекиным (1953). Составы воды, выраженные в эквивалентной форме, делятся на три класса по преобладающему аниону:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$ . Каждый класс по преобладающему катиону делится на три группы: Ca, Mg, Na, из которых каждая делится на три типа по соотношению между ионами (выраженными в мг-экв).

I тип.  $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  — воды областей развития изверженных пород, из которых выносятся щелочи, связывающие избыточные  $\text{HCO}_3^-$ -ионы или в областях развитого ионного обмена оснований  $\text{Ca}^{2+}$  на  $2\text{Na}^{1+}$ . Обычно слабо минерализованы.

II тип.  $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$  — воды несильно минерализованные, генетически связаны с осадочными породами. К этому типу принадлежит большинство рек, озер и подземных вод.

III тип.  $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  или, иначе,  $\text{Cl}^- > \text{Na}^-$  — воды океана, реликтовых озер и сильно минерализованные под-



земные воды (хлор-кальциевые).

IV тип.  $\text{HCO}_3^- = \text{O}$  — кислые воды.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алекси́н О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеопедат, 1953.

Брусилковский С. А. О миграционных формах элементов в природных водах. Гидрохимические материалы. Т. 35. М., Изд-во АН СССР, 1963.

Гольдшмидт В. М. Сборник статей по геохимии редких элементов. М. — Л., ГОНТИ НКТП, 1938.

Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Харьков, Изд-во Харьковского гос. ун-та, 1959.

Капустинский А. Я., Яцимирский К. Б. Энтропия ионов

в кристалле и растворимость солей. «Ж. физ. хим.», 22, 1948, № 10.

Максимович Г. А. Зональность почвенных, грунтовых, речных и озерных вод и гидрохимические зоны. Докл. АН СССР, т. 74, № 5, 1947.

Мищенко К. П. Вычисление энергии сольватации ионов. «Ж. физ. хим.» 26, 1952, № 12.

Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1959.

Keller W. D. The principles of chemical weathering. Columbia, Missouri, 1957.

Tischendorf G., Ungethüm H. Über die Bildungsbedingungen von Clausthalit — Galenit und Bemerkungen zur Selenverteilung im Galenit in Abhängigkeit vom Redoxpotential. und vom pH — Wert. Chemie. der Erde 23, H 4, 1964.

### Глава XI

## ГЕОХИМИЯ ГИДРОСФЕРЫ

Основная масса гидросферы представлена водами океана, объем которых по подсчетам К. Калле (1957 г.) составляет  $1368,5 \cdot 10^6$  км<sup>3</sup>, а масса океана при средней плотности (с учетом сжимаемости) воды  $1,037$  составляет  $1,419 \cdot 10^8$  т. Напомним, что по подсчетам В. М. Гольдшмидта на каждый квадратный сантиметр поверхности Земли приходится: морской воды 278,11 кг (268,45 л); континентального льда 4,5 кг; пресной воды 0,1 кг; водяных паров 0,003 кг.

Была ли масса гидросферы постоянной в течение геологической истории Земли или она изменялась? Э. Дж. Конвей (1943 г.) предлагает четыре гипотезы, из которых он предпочитает первую:

1) вода гидросферы сконденсировалась из первичной атмосферы, а хлориды накопились в течение всей геологической истории Земли;

2) вода и хлориды — продукты первичной конденсации;

3) вода и хлориды являются конденсатами из продуктов вулканической деятельности за все время существования Земли;

4) хлориды находились на поверхности первозданной Земли, а количество воды накапливалось за все геологическое время из вулканических эманаций (видимо, наименее вероятная гипотеза).

В отличие от литосферы с пестрым химическим составом слагающих ее пород, состав океанической воды более или менее постоянен, хотя концентрация солей в тропических частях океана благодаря повышенной испаряемости воды несколько выше, чем в арктических частях, где испаряемость воды ниже, а приток пресных вод полноводными реками севера также способствует понижению солености морской воды.

Колебания солености в отдельных морях еще значительнее. Так, соленость воды Красного моря выше, чем океанической, а воды Черного моря или Балтийского заметно ниже океанической, хотя соотношение между растворенными солями примерно такое же. Это заставило в качестве стандарта принять содержание в океанической воде Cl 1,90% и содержание всех элементов пересчитывать на воду с таким содержанием хлора.

Химический состав океанической воды (в мг/л), по Э. Д. Гольдбергу, приведен ниже.

H	108 000	Zr	—
He	0,000005	Nb	0,00001
Li	0,17	Mo	0,01
Be	0,0000006	Tc	—
B	4,6	Ru	—
C	28	Rh	—
N	0,5	Pd	—
O	857 000	Ag	0,00004
F	1,3	Cd	0,00011
Ne	0,0001	In	<0,02
Na	10 500	Sn	0,0008
Mg	1350	Sb	0,0005
Al	0,01	Te	—
Si	3,0	I	0,06
P	0,07	Xe	0,0001
S	885	Cs	0,0005
Cl	19 000	Ba	0,03
Ar	0,6	La	$1,2 \cdot 10^{-6}$
K	380	Ce	$5,2 \cdot 10^{-6}$
Ca	400	Pr	$2,6 \cdot 10^{-6}$
Sc	0,00004	Nd	$9,2 \cdot 10^{-6}$
Ti	0,001	Pm	—
V	0,002	Sm	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Cr	0,00005	Eu	$4,6 \cdot 10^{-7}$
Mn	0,002	Gd	$2,4 \cdot 10^{-6}$
Fe	0,01	Tb	—
Co	0,0001	Dy	$2,9 \cdot 10^{-6}$
Ni	0,002	Ho	$8,8 \cdot 10^{-7}$
Cu	0,003	Er	$2,4 \cdot 10^{-6}$
Zn	0,01	Tm	$5,2 \cdot 10^{-7}$
Ga	0,00003	Yb	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Ge	0,00006	Lu	$4,8 \cdot 10^{-7}$
As	0,003	Hf	—
Se	0,0004	Ta	—
Br	65	W	0,0001
Kr	0,0003	Au	0,000004
Rb	0,12	Hg	0,00003
Sr	8,0	Tl	<0,00001
Y	0,0003	Pb	0,00003

Bi	0,00002	Th	0,00005
Rn	$6 \cdot 10^{-16}$	Pa	$2,0 \cdot 10^{-9}$
Ra	$1 \cdot 10^{-10}$	U	0,003

Изотопный состав океанической воды выражается цифрами:  $\text{H}_2\text{O}^{16} = 99,4\%$ ;  $\text{H}_2\text{O}^{18} = 0,2\%$ ;  $\text{H}_2\text{O}^{18} = n \cdot 10^{-9}\%$ .

Известно, что в океанической воде накапливается тяжелый изотоп серы  $\text{S}^{34}$ , которым обогащены сульфаты. Если изотопный стандарт серы (отвечающий сере метеоритов)  $\text{S}^{32}$ :  $\text{S}^{34} = 22,22$ , то для серы океанической воды эта величина много ниже и равна 21,76, т. е.  $\delta\text{S}^{340}/\text{oo} = +2,35$ .

Сопоставляя цифры содержаний химических элементов в океанической воде с таковыми для литосферы, следует отметить значительные отличия отношений распространенности между отдельными элементами, сходными по своей геохимической природе.

Прежде всего об отношении натрия к калию. Если в литосфере, по данным А. П. Виноградова (1962 г.), Д. М. Шоу (1964 г.), К. Г. Ведеполья (1967 г.) и более ранним данным В. М. Гольдшмидта (1937 г.), оно составляет 1,09, то в океане оно 28. Стронций-бариевое отношение в литосфере равно 0,5 (по Виноградову, Ведеполью) или 1,8 (по Шоу, Гольдшмидту), а в океане 266; хлор-бромное отношение в литосфере 81 (по Виноградову) или 110 (по Ведеполью), а в океане 292; никель-кобальтовое в литосфере 3,5, а в океане 20. Наконец, очень большие различия для торий-уранового отношения (3,4 в литосфере и 0,017 в океане) и для молибден-вольфрамового отношения (соответственно 0,8 и 100). Такие большие различия у химически сходных элементов свидетельствуют о той специфике геохимических процессов (включая биохимические, сорбцион-

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ,  
СОДЕРЖАНИЕ КОТОРЫХ В ВОДЕ  
ОКЕАНА ВЫШЕ, ЧЕМ В ВОДЕ РЕК  
(ПО А. П. ВИНОГРАДОВУ)

Элемент	Содержание, %		Кoeffициент концентрации
	в воде океана	в воде рек	
Cl	1,900	$6,4 \cdot 10^{-4}$	2969
Na	1,035	$4,5 \cdot 10^{-4}$	2301
Mg	0,129	$3,3 \cdot 10^{-4}$	393
K	0,039	$1,5 \cdot 10^{-4}$	260
B	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	230
S	0,089	$4 \cdot 10^{-4}$	223
Li	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	150
Rb	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$	100
Sr	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	80
Ca	0,0408	0,0013	31
V	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$	30
F	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	26
J	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	25
Mo	$1 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-8}$	12
P	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	7
Cs	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$	3,7
Br	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	3,3
U	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	3
Ag	$3 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	1,5

ные и т. д.), которыми характеризуется вода океана.

Значительный интервал концентраций обусловлен не только распространенностью данного элемента в литосфере, но в значительной степени тем, что рН океанической воды колеблется в пределах 8,2—8,5, т. е. обладает слабощелочной реакцией, при которой многие катионы не могут удерживаться в растворе и, гидролизуясь, в виде гидроокисей выпадают в осадок. Кроме того, такие соли, как карбонаты, бораты, даже в слабощелочной среде не образуют осадков (с Ca, Ba, Pb); в слабощелочной среде океанической воды способны образовываться и выпадать в осадок карбонаты Ca, Mg, Fe<sup>2+</sup>, Mn, образующие в присутствии избытка CO<sub>2</sub> легко растворимые бикарбонаты.

В океанической воде становятся устойчивыми комплексные карбонатные анионы лантаноидов [Y(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>, актиноидов — урана [UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup>, тория [Th(CO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>6-</sup> и бериллия [Be(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. Большинство щелочных и щелочноземельных элементов присутствуют в океанической воде либо в виде свободных элементарных катионов Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, либо в виде не полностью диссоциированных на ионы молекул типа MgSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub> и т. д. Кроме того, как показали исследования, многие элементы присутствуют в виде гидроокисей, сорбированных на частицах тонкой минеральной взвеси, в тех или иных количествах присутствующей в воде морей и океанов даже на значительных удалениях от берегов. Органические соединения растительного и животного происхождения иногда могут играть роль комплексобразователей и тем самым удерживать некоторые элементы в растворе. Галогены находятся в виде элементарных анио-

нов, а такие элементы как S, B, P —, в виде оксианионов типа SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, B<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> или HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

При рассмотрении химического состава океанической воды и воды рек очень интересно сопоставить, каких элементов в океанической воде больше чем в воде рек, и каких меньше.

В табл. 42, 43 даны содержания химических элементов и коэффициенты относительной концентрации, вычисленные для океанической воды по отношению к речной и речной по отношению к океанической. Элементы в таблицах расположены в порядке убывания коэффициентов концентрации (данные Виноградова с дополнениями автора).

К. Б. Краускопф (1956) указывает, что осаждение Zn, Cu, Pb, Bi, Cd,

Таблица 43

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ, СОДЕРЖАНИЕ КОТОРЫХ В ВОДЕ ОКЕАНА НИЖЕ, ЧЕМ В ВОДЕ РЕК (ПО А. П. ВИНОГРАДОВУ)

Элемент	Содержание, %		Коэффициент концентрации в речных водах
	в воде океана	в воде рек	
Be	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-8}$	560
Fe	$1 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	67
Zr	$5 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	52
Cr	$2 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$	50
Pb	$3 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$	30
Al	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	5
Ti	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	5
Mn	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	5
Ni	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	2,5
Si	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	2
Co	$5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$	2
Zn	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	2
Th	$1 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$	2
Cu	$3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	1,7

Ni, Co, Hg, Ag, Cr, Mo, W, V в морской воде происходит в результате:

1) осаждения в виде нерастворимых соединений с ионами, постоянно присутствующими в морской воде (вода этими элементами недосыщена);

2) осаждения  $S^{2-}$ -ионом в областях с низким окислительно-восстановительным потенциалом;

3) адсорбции на  $FeS$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $MnO_2$  и  $H_2O$ , глине;

4) удаления элементов в осадок при жизнедеятельности организмов.

А. П. Виноградов (1967), характеризуя содержание растворенных в морской воде газов, включая углекислоту, обратил внимание на то, что объем всех этих газов в мировом океане равен  $4,32 \cdot 10^{24}$  см<sup>3</sup>, при нормальных давлении и температуре в 3,15 раза превышает весь объем воды океана ( $1,37 \cdot 10^{24}$  см<sup>3</sup>) (пресные воды растворяют в себе больше га-

Таблица 44

СОСТАВ ГАЗОВ АТМОСФЕРЫ И ОКЕАНИЧЕСКОЙ ВОДЫ (ПО А. П. ВИНОГРАДОВУ)

Газы	Содержание газов (в см <sup>3</sup> )	
	в атмосфере	в океанической воде
N <sub>2</sub>	780,9	13 *
O <sub>2</sub>	209,5	2—8 *
Ar	9,325	0,32
CO <sub>2</sub>	0,3	50
Ne	$1,82 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
He	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Kr	$1,08 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-5}$
H <sub>2</sub>	$5 \cdot 10^{-4}$	
Xe	$8 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$
Rn	$6 \cdot 10^{-17}$	

\* По Б. Мейсону, при 0° и 760 мм и 1,9% Cl содержится N<sub>2</sub> 14,40 и O<sub>2</sub> 8,08 см<sup>3</sup>/л.

зов, чем соленая вода океана — своеобразный процесс «высаливания» газов).

Содержание газов, растворенных в воде океана, изменяется от времени года: летом океан отдает газы (в частности кислород и углекислоту) в атмосферу, а зимой поглощает их из атмосферы. Количество растворенного кислорода зависит от количества живых организмов, поглощающих кислород, и водорослей, его выделяющих (табл. 44).

Высокая растворимость CO<sub>2</sub> обусловлена реакцией  $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$ , при низких температурах сдвинутой вправо.

Также реакцией с водой с образованием химических соединений обусловлена растворимость таких примесей атмосферы, как NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, HCl и отчасти H<sub>2</sub>S. Растворяя их, вода тем самым очищает атмосферу от биологически вредных примесей. Это особенно важно в отношении CO<sub>2</sub>. Образующаяся из SO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O сернистая кислота реагирует

с растворенным в морской воде  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  с образованием  $\text{CaSO}_3$ , который очень быстро окисляется до  $\text{CaSO}_4$ .

$\text{HCl}$  растворяется в морской воде с рН 8,2—8,5 и нейтрализуется, образуя хлориды.  $\text{NH}_3$  с  $\text{H}_2\text{O}$  дает  $\text{NH}_4$  и  $\text{OH}$ , который с растворенной в воде углекислотой образует  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ . При прочих равных условиях чем больше атомный вес газа, тем больше его растворимость. Так, если

отношение  $\frac{\text{Ne}}{\text{N}_2}$  в атмосфере  $2,3 \times 10^{-5}$ , а в воде океана только  $1,4 \cdot 10^{-5}$ , т. е. 0,6 того соотношения, какое имеется в атмосфере, то для аргона в атмосфере отношение  $\frac{\text{Ar}}{\text{N}_2} = 0,012$ , а в воде океана 0,025,

т. е. в два раза выше. Для ксенона эти соотношения соответственно равны  $1 \cdot 10^{-7}$  и  $5,4 \cdot 10^{-7}$ , т. е. в 5,4 раза выше. Таким образом, для тяжелых инертных газов океаническая вода служит природным концентратором.

С повышением температуры (и солености) количество растворенных газов убывает (табл. 45).

Таким образом, по отношению к азоту океаническая вода гораздо богаче кислородом, чем атмосфера.

Воды океана и морей, особенно в поверхностной части и у берегов, изобилуют животными и растительными организмами, в результате чего в океанической воде присутствуют многочисленные органические соединения. Концентрация их невысокая, потому что многие из них служат пищей для микроорганизмов, а также разрушаются теми окислительными процессами, которые в поверхностных частях океанической воды (в неритовой области до 200—400 м) протекают очень энергично

Таблица 45  
ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГАЗОВ  
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Газы	Содержание газов					
	в атмосфере (объемн. %)	в океанической воде ( $\text{см}^3/\text{л}$ )				
		при температуре ( $^{\circ}\text{C}$ )				
		5	10	15	20	25
$\text{O}_2$	20,95	7,07	6,36	5,79	5,31	4,89
$\text{N}_2$	78,09	12,73	11,56	10,57	9,77	9,10
$\text{N}_2:\text{O}_2$	3,73	1,80	1,82	1,83	1,84	1,86

в результате постоянной аэрации воды и ее слабощелочной реакции.

Из органических соединений, обнаруженных в океанической воде, А. П. Виноградов приводит следующие: углеводы с  $\text{C}_{10}$  — до  $\text{C}_{18}$ ; дегидроаскорбиновая кислота; соединения хитина и продукты его превращения; пектины и другие производные клеточных оболочек растений; полисахариды; липиды; холестерол; лецитин; многие жирные кислоты (трипальметиновая, каприловая и др.); белки; аминокислоты; сложные соединения (колиферилловый спирт, токаферол); пигменты (производные хлорофилла, каротиноиды и др. пигменты водорослей); энзимы (витамины и многие другие).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М., изд-во «Наука», 1967.

Мейсон Б. Основы геохимии. М., изд-во «Недра», 1971.

Krauskopf K. B. Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea water. Geochim. et Cosmoch. Acta, 9, № 1, 1956.

Riley J. P., Skirrow G. Chemical oceanography. London — N. Y. Acad. Press, 1965.

## ГЕОХИМИЯ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ (СЕДИМЕНТАЦИИ)

1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ

Поведение химических элементов в зоне гипергенеза с точки зрения последовательности их выпадения в осадок лучше всего характеризуется схемой, предложенной В. М. Гольдшмидтом в 1933 г. (рис. 42), которая в 1937 г. была дополнена В. В. Щербиной, а в 1952 г. — польским геохимиком К. Смуликовским.

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

2) гидролизаты — осадки, образовавшиеся из легко гидролизующихся соединений. Это — алюминий, титан, цирконий и родственные им элементы: галлий, бериллий и т. д., характеризующиеся гидроокисной формой нахождения: бокситы (бемит, диаспор, гидраргиллит), гидроокись титана, легко теряющая воду и при этом переходящая в анатаз и брукит; цирконий, образующий бадделейт  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  при дегидратации его гидроокиси, и др. Сюда же относятся каолинит  $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot nH_2O$ , получающийся при гидролизе алюмосиликатов, и сходные с ним минералы;

3) оксидаты — осадки, образовавшиеся в результате окисления более низковалентных соединений: сначала гидроокислы  $Fe^{3+}$ , а затем  $MnO_2$ . Сюда могут быть отнесены стениерит  $3Co_2O_3 \cdot 4H_2O$ , авиценит  $Tl_2O_3 \cdot nH_2O$  и др.;

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

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

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

Однако эту схему необходимо дополнить другими химическими элементами.

Так, между образованием марганцевых руд и карбонатами должна быть включена стадия образования фосфоритов и глауконита, а после карбонатов, точнее после доломита, — стадия сульфатов (целестина и гипса); окончанием выпадения гипса начинается стадия образования эвапоритов, т. е. начинает кристаллизоваться галит NaCl (рис. 43).

Литологически фации соленосных отложений несколько предшествует фация красноцветов и фация медистых песчаников.

Возможно, что эта схема требует еще дополнений, но и в таком виде она прекрасно отражает и геологическую и генетическую последовательность осадкообразования. Однако природные процессы обладают своей спецификой, и характер осадкообразования в очень большой степени зависит от того, происходил ли снос материала из области гумид-

ного или аридного выветривания. При гумидном выветривании, благодаря обилию влаги, полнее протекают процессы выщелачивания, растворения и гидролиза. При разложении растительных остатков образуется большое количество почвенных кислот и других органических соединений, создающих кислую среду выветривания и восстановительные условия. Напомним, что при прочих равных условиях соединения  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и ряда других низковалентных ионов обладают большим числом растворимых соединений и меньшей способностью к гидролизу, чем  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . Кроме того, образующиеся при разложении растительных остатков органические кислоты с трех- и четырехвалентными катионами ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  и т. д.) дают комплексные анионы типа  $[Al(C_nH_mO_p)_q]^{-}$ , в форме которых эти элементы становятся более устойчивыми в растворе, менее подверженными гидролизу и тем самым повышается их миграционная способность. Участие органических соединений гумидной зоны накладывает на геохимию процессов существенный отпечаток.

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

Создающаяся в аридных условиях щелочная среда способствует щелочному растворению Si, Al, Cr и др.

Элементы	Остаточные	Гидролизоблажные	Окисленные	Карбонаты		Продукты истощения		
	Si	Al	$Fe^{3+}$ $Mn^{4+}$	Ca	Mg	Mg	Na	K
Au								
Sn								
Zr, Hf								
Ti								
Ce								
Th								
V								
W								
Nb, Ta								
B								
Be								
Ga								
V								
U								
Sc								
Cr								
Mo								
Cu								
As, Te								
Zn								
Pb								
Co								
Ni								
Cd								
Sr								
Ba								
Tl								
Rb								
Br								
J								



Рис. 42. Последовательность выпадения осадков

1 — по В. М. Гольдшмиду; 2 — по разным авторам с дополнениями В. В. Щербини; 3 — по К. Смуликовскому

в виде  $Na_2SiO_3$ ,  $Na_3AlO_3$  или  $NaAlO_2$ ,  $Na_3CrO_3$ ,  $NaVO_3$  и т. д. В силу того что в щелочной среде окислительно-восстановительные потенциалы ионов сильно снижены, окисляющее действие кислорода воздуха более интенсивно и  $FeO$ ,  $MnO$ ,

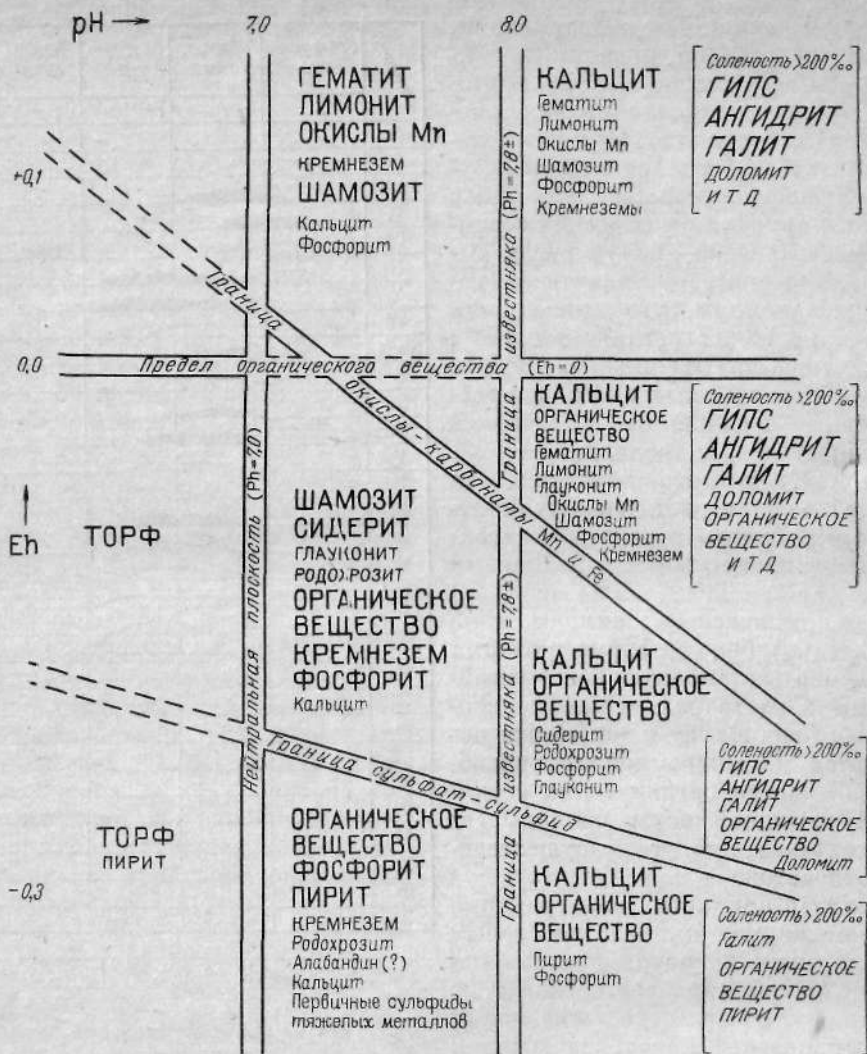


Рис. 43. Конечные ассоциации в химических осадках и характерные для них условия среды в зависимости от Eh и pH по В. С. Крамбейну и Р. М. Гаррелзу.

Ассоциации, взятые в прямые скобки, относятся к растворам повышенной солёности. Под шамозитом здесь подразумеваются осадочные силикаты железа

$Cr_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $UO_2$ ,  $MoO_2$  стремятся перейти в  $Fe_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $CrO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $UO_3$ ,  $MoO_3$ . Даже  $PbO$ ,  $CoO$ ,  $Ti_2O$  при благоприятных для этого условиях переходят в  $PbO_2$ ,  $Co_2O_3$ ,  $Ti_2O_3$ .

Таким образом, резко изменяется геохимия процесса. Если для гумидной зоны характерны комплексные соединения с органическими аддендами, то в условиях щелочной



среды аридной зоны происходит поглощение углекислоты из атмосферы с образованием легко растворимых щелочных карбонатов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , в присутствии которых образуются легко растворимые комплексные карбонатные анионы Sc, Y, U, Th, Cu (Щербина и Игнатова, 1956) и даже, как показали исследования И. В. Александрова (1969), комплексные анионы Nb и Ta, заметно повышающие устойчивость в растворах легко гидролизующихся соединений этих элементов.

Нетрудно видеть, что одни и те же элементы в гумидных и аридных условиях ведут себя совершенно различно, образуют различные соединения, по разному растворяются и мигрируют (например, обедненные железом, но обогащенные кремнеземом сероземы гумидных областей или обогащенные  $\text{Fe}^{3+}$ , но обедненные  $\text{SiO}_2$  красные аридных областей), поэтому и осадкообразование в этих областях существенно различно.

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

Тектонически устойчивые области (платформы) характеризуются пологим, слаборасчлененным рельефом, умеренным климатом, относительно мало изменяющимся в пределах области, что обуславливает постепенность изменений условий среды и длительность процессов выветривания. Отсутствие глубоких долин и впадин способствует переносу обломков выветрелых пород на большие расстояния. В течение этого времени успевает произойти их полное хими-

ческое разложение с образованием осадков чистых кварцевых песков вместо полимиктовых или аркозовых песчаников с неполностью разложившимся материалом в случае быстрого сноса и отложения. Часто развивается кора выветривания, достигающая иногда значительной мощности.

Глубоко прошедшие процессы выветривания (гумидного или аридного) обуславливают преобладание хемогенного материала над обломочным. Выделившаяся при разложении полевых шпатов  $\text{SiO}_2$ , отлагается в виде хемогенных кремнистых отложений, не «разбавленных» обломочным материалом. В результате малой скорости отложения мощность формаций бывает небольшой (десятки метров) и выдержанной. Осадочные образования хорошо отсортированы и отдифференцированы.

В качестве характерных формаций могут быть названы: чистые кварцевые пески и песчаники, не содержащие зерен полевых шпатов и других относительно легко выветривающихся минералов; типичные, преимущественно каолиновые в гумидном климате и монтмориллонитовые глины в аридном; для платформ очень типичны чистые известняки и иногда доломиты. Угленосные толщи маломощные, их мощность увеличивается на окраинах платформ к переходным областям, где образуются нефтематеринские и соленосные формации. Железорудные формации — континентальные элювиальные; в гумидных условиях — типа озерных и болотных руд; в аридных условиях — железистые коры выветривания на гипербазитах. Континентальные бокситы образуются среди песчано-глинистых пород.

Согласно Н. М. Страхову, Э. С. Залманзон и М. А. Плаголевой (1956),

«чем интенсивнее выражено химическое выветривание на континентах, тем резче обозначается сдвиг всех элементов в пелагическую зону тонкозернистых глинисто-карбонатных илов» (стр. 29). Соответственно такие элементы, как Fe, Mn, P, V, Cl, Co, Cu, Pb, Zn, Be и другие, переходят в раствор, причем песчано-алевритовые породы ими обедняются, а тонкозернистые глинисто-карбонатные, сорбируя на себе эти элементы, ими обогащаются.

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

Однако в силу большой скорости эрозии и быстрого сноса осадочного материала, который не успевает полностью подвергнуться химическому выветриванию, климатические условия (гумидные или аридные) в этом случае сказываются значительно меньше, чем в случае платформенных областей. Наличие глубоких впадин препятствует переносу обломков на большие расстояния. Обломки не успевают подвергнуться значительному химическому выветриванию и часто остаются плохо отсортированными в силу большой скорости образования осадков. Обломочный материал резко преобладает над хомогенным.

Благодаря большой скорости отложения мощности формации бывают очень большими (тысячи метров) и сильно изменяются вкрест простира-

ния. Слабое развитие химического выветривания и быстрый снос препятствуют развитию коры выветривания. Если в благоприятных условиях она и развивается, то имеет небольшую мощность и локальное распространение. Преобладание обломочного материала и плохая его отсортированность способствуют образованию конгломератов полимиктового состава, которые особенно характерны для эпохи закрытия геосинклиналей, после образования характерных для геосинклинальных областей сначала флишевых, а затем молассовых формаций, которые, как и вулканогенные формации (туфы и т. д.), отсутствуют в платформенных областях. Пески и песчаники представлены полимиктовыми разностями (граувакки и аркозы).

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

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

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

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

Не останавливаясь на особенностях процессов переходных областей, занимающих промежуточное положение между платформенными и геосинклипальными, отметим наиболее типичные для них формации.

Это — мощные толщи каменных углей, нефтематеринские и соленос-

ные формации, прибрежно-морские железорудные и марганцеворудные отложения (последние среди песчаных толщ). Типичны молассовые формации, обычные доломиты. Песчаники — кварцево-полевошпатовые, реже полимиктовые красноцветные или сероцветные, в зависимости от аридных или гумидных условий. Наконец, большое значение имеет степень удаленности осадкообразования от берега (рис. 44).

По мере удаления от берега различают следующие зоны:

1) литоральная — прибрежная, между самым высоким приливом и до границы максимального отлива, т. е. периодически осушаемая;

2) зоны шельфа — материковая отмель, ограничиваемая со стороны моря континентальным склоном, включает большую часть неритовой зоны моря;

3) неритовая зона — от линии отлива до глубины 200 м (по другим данным до 400 м), хорошо аэрируемая, просвечиваемая солнцем, с сильным движением воды и обилием растительных и живых организмов. От неритовой зоны начинается пелагическая область моря;

4) батинальная область — глубокого моря от 200 (или 400) до 1000 м, включает континентальный склон, характеризуется постоянной соленостью для отдельных районов, постоянной температурой, слабым движением воды. Свет проникает только в верхнюю часть, где еще существуют водоросли;

5) абиссальная область океана — вместе с батинальной составляющая океаническую область с глубинами более 1000 м. Свет не проникает и водоросли (кроме сапрофитных и бактерий) отсутствуют. Высокие (сотни атмосфер) давления, постоянная температура (не выше 4° С).

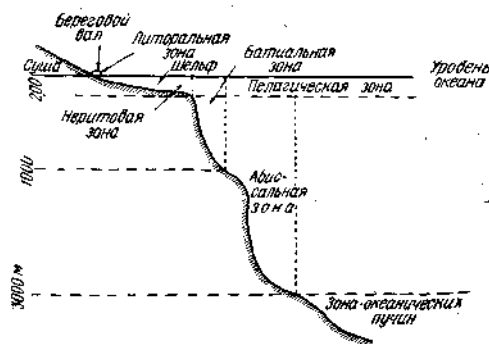


Рис. 44. Профиль морского бассейна

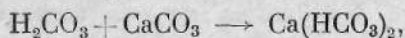
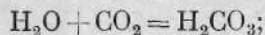
В зоне почти непрерывного морского прибоя и в неритовой зоне, где существует циркуляция морской воды, происходит усиленная сортировка (и истирание прибоем) обломочного терригенного материала. Более крупный материал (валуны, галька) характерен для литоральной зоны, по мере удаления от берега размер зерен осадков закономерно убывает: песок сменяется алевроитовыми зернами и далее — глиной, которая в свою очередь сменяется иловатыми частицами известняка и доломита.

В отношении хемогенных осадков, согласно Н. М. Страхову, наблюдается такая закономерность. Ближе всего к берегу отлагаются бокситы, несколько дальше (но все еще в прибрежной части шельфа) отлагаются бурые железняки и еще несколько дальше — марганцевые руды (вад, пиролюзит). Еще дальше (но все еще в области шельфа) отмечаются фосфориты, причем фосфориты отлагаются в особых фациальных условиях (начало трансгрессии моря и, соответственно, медленное опускание морского дна).

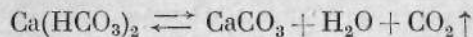
Хемогенное отложение известняка, по данным У. Т. Хуана, начинается в прибрежной зоне с глубины 100 м. Вдали от берега оно может происхо-

дуть и на больших глубинах, потому что, как показал в свое время Ваттенберг, морская вода представляет собой насыщенный раствор бикарбоната кальция.

На больших глубинах, где высокое давление и низкая температура способствуют растворению углекислоты в морской воде, образующаяся угольная кислота способствует растворению известняка:



наоборот, в поверхностных частях океана (особенно под тропиками) и у берегов, где вода хорошо прогревается, растворимость  $\text{CO}_2$  в воде понижается и равновесие



смещается вправо, карбонат кальция выпадает в осадок. Биогенное отложение карбоната кальция происходит в очень широком интервале. Отложение доломита несколько больше сдвинуто в сторону моря. Хемогенное отложение кремнезема происходит при выносе  $\text{SiO}_2$  с платформенных областей в гумидных условиях, когда силикатные минералы подверглись полному химическому разложению (например, во влажном тропическом климате) и когда преобладает хемогенное осаждение над отложением обломочного терригенного материала.

Однако, как отмечают А. Д. Архангельский и Н. М. Страхов,  $\text{SiO}_2$  отлагается значительно дальше от берега, чем  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ . По данным У. Т. Хуана, осаждению благоприятствуют: пониженная температура, повышенная соленость и низкое значение рН (пониженная щелочность). На больших глубинах абиссальной зоны  $\text{SiO}_2$  отлагается в виде диато-

мового и радиоляриевое ила. Наконец, известное количество  $\text{SiO}_2$  морской воды (а содержание  $\text{SiO}_2$  в морской воде сильно колеблется) идет на образование в морских бассейнах диагенетических глауконита и лептохлорита, образующихся несколько дальше от берега, чем марганцевые руды, несколько позже карбонатов, в зоне образования фосфоритов.

Батинальные осадки континентального склона бывают представлены известково-кремнистыми отложениями преимущественно органического происхождения и, наконец, пелагические глубоководные абиссальные осадки ложа мирового океана бывают представлены красной глубоководной глиной (содержащей остатки радиолярий), известковым илом (глобегериновый, птероподовый) или кремнистым илом (диатомовым и радиоляриевым).

Недавно было обнаружено, что на больших пространствах дна Индийского океана на глубине 4500—5500 м лежит маломощный (около 5 см) слой ила, представленного двуокисью марганца, сорбиравшей кобальт, никель, медь и другие характерные примеси. В специфических условиях глубин Черного моря с их зараженностью сероводородом происходит формирование осадков, содержащих сульфиды железа.

## 2. ДИАГЕНЕЗ

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

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

1) интенсивное минералообразование из «сырого» осевшего материала;

2) отчетливое количественное перераспределение веществ в массе осадка;

3) литификация — превращение отложений в осадочную породу в результате дегидратации, перекристаллизации (превращение неустойчивых минералов в более устойчивые), уплотнения, цементации частиц отлагающимся между ними веществом.

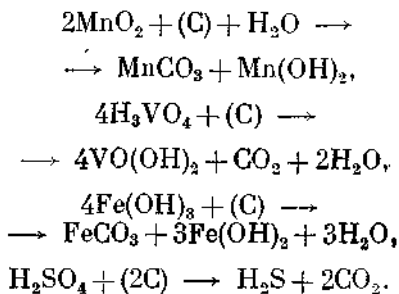
Различают ранний диагенез — превращение осадка в породу и поздний диагенез — процессы превращения, происходящие в уже сформировавшейся осадочной породе без заметного привноса материала извне. Если такой привнос происходит, то это уже будет не диагенез, а эпигенез.

Образовавшийся на дне водоема осадок представляет собой весьма гетерогенную систему. Она состоит: из относительно химически пассивного терригенного обломочного материала; из хомогенных осадков — многие из них вроде аморфной водной кремневой кислоты и аморфных гидроксидов трех- и четырехвалентных элементов по терминологии А. Е. Ферсмана являются мутабельными (неустойчивыми) соединениями; из иловых вод, которые с этими мутабельными соединениями находятся в физико-химическом равновесии только в момент их образования, и из органического вещества растительных и животных остатков, живых микроорганизмов и поступивших в осадки с суши органических соединений почвы.

По Н. М. Страхову, диагенетические процессы начинаются с интенсивного поглощения кислорода, рас-

творенного в иловой воде как микроорганизмами, так и окисляющимися органическими соединениями (продуктами разложения растительных и животных остатков), после чего начинаются процессы восстановления  $Mn^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $SO_4^{2-}$  до  $Mn^{2+}$ ,  $V^{4+}$  и  $V^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $S^{2-}$ , окислительные условия сменяются восстановительными.

Свежевыпавшие химические осадки, находившиеся в равновесии с окисленными соединениями, перестают быть в равновесии с соединениями восстановленными, изменяется pH среды, причем нетрудно видеть из реакций, что pH в результате реакции возрастает:



Упрощенно изображен здесь углерод (C) органического соединения (практически действует не только углерод, но и другие элементы и радикалы органических соединений).

Незначительное понижение pH, пока расходуется свободный кислород иловой воды, может происходить только за счет образования  $CO_2$  (и, следовательно,  $H_2CO_3$ ).

Во всех этих реакциях, даже с учетом того что они протекают много сложнее, выделяется  $CO_2$ , которая способствует растворению находящихся в осадке карбонатов Ca, Mg, Fe, Mn, переводя их в более растворимые бикарбонаты. В первую очередь  $CO_2$  связывает в карбонаты свободные гидроксиды двухвалент-

ных элементов (Mn, Fe, Co и т. д.) которые могли образоваться в результате восстановительных процессов.

Если восстановление сульфатов происходит до  $H_2S$ , то  $S^{2-}$  немедленно вступает в реакцию с железом (сидерита и т. д.) с образованием гидротроилита и далее — марказита и пирита. Тем самым из сравнительно легко растворимых сульфатов сера переходит в труднорастворимую сульфидную форму, связывая при этом эквивалентное количество тяжелых металлов (Fe, Co, Ni, Cu, Pb).

Как следует из приведенных реакций, в результате восстановительных процессов происходит: растворение одних и осаждение других соединений, явления сорбции одних и десорбции других катионов («обмен поглощенных оснований»), удаление из осадка ряда микропримесей; тем самым происходит значительное изменение химического состава илового раствора, а это в свою очередь является причиной новых химических реакций, растворения и осаждения, переноса и переотложения и перераспределения химических соединений.

В этих реакциях очень большое влияние оказывает органическое вещество, в числе продуктов разложения которого, кроме  $CO_2$  и  $H_2O$ , образуются еще и такие соединения, как  $NH_3$ ,  $H_2S$ ,  $CH_4$  и другие, также участвующие в реакциях сложной многокомпонентной системы.

Таким образом, при диагенезе происходят следующие процессы:

- 1) восстановительные — за счет органического вещества и жизнедеятельности микроорганизмов;
- 2) дегидратация (много реже гидратация) соединений осадка;
- 3) старение коллоидов;
- 4) раскристаллизация некристал-

лических фаз осадка и переход менее устойчивых модификаций минералов в более устойчивые;

5) химические реакции между мултабильными и новообразованными фазами осадка в результате изменяющихся физико-химических условий (в частности смена окислительных восстановительными); удаляются легкорастворимые соединения, изменившиеся по составу иловые растворы реагируют с соединениями осадка, образуя аутигенные минералы;

б) перемещение веществ и перераспределение химических элементов выражающиеся:

а) в цементации зерен осадка карбонатом, кремнеземом или железистыми соединениями,

б) в образовании конкреций, в частности желвачных фосфоритов, многих родохрозито-родонитовых руд, почти всех осадочных фосфоритовых руд и т. д.

Образование конкреций — характерный диагенетический процесс. Наиболее часты карбонатные конкреции с такими соотношениями слагающих их карбонатов, которые из обычных гидротермальных растворов не образуются.

В. В. Коперина и Э. В. Тимофеева (1959) приводят такие колебания в содержании карбонатов:  $FeCO_3$  65—93%;  $MgCO_3$  5—30%;  $CaCO_3$  2—10% и  $MnCO_3$  — до 2—3%.

П. В. Зарицкий (1965) указывает, что карбонатные конкреции составляют 90% конкреционных образований в породах гумидных поясов. По ним удается установить основные закономерности перераспределения веществ при диагенезе.

Помимо карбонатных конкреций, чаще всего развивающихся в песчано-глинистых породах, в известняках иногда образуются кремнистые конкреции; в несколько иных усло-

виях образуются фосфоритные конкреции. В мергелях и глинистых породах встречаются конкреции барита. Известны лимонитовые конкреции, в восстановительных условиях развиваются марказитовые или пиритовые конкреции, отличные от предыдущих тем, что они концентрируются, по П. В. Зарицкому, такие элементы, как Ni, Co, Mo, Pb, Cu, Zn, As и отчасти Mn, тогда как карбонатные конкреции, кроме Sr, Mn и P, никаких микрокомпонентов не концентрируют. В карбонатных конкрециях обнаруживаются Ba, Co, Ni, Cu и некоторые другие элементы, но в заметно меньших концентрациях, чем во вмещающих породах, тогда как другие элементы в конкрециях не обнаруживаются, хотя они и присутствуют во вмещающих породах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Александров И. В., Трускова Т. А., Тулицин Б. П. Нио-

бий и тантал в углекислых растворах. «Геохимия», 1969, № 6.

Архангельский А. Д. К вопросу о происхождении некоторых осадочных кремнистых пород СССР. Сб., посвящ. 50-летию научной деятельности В. И. Вернадского. М., Изд-во АН СССР, 1936.

Зарицкий П. В. О геохимической подвижности малых элементов при диагенезе. Докл. АН СССР, т. 163, № 3, 1965.

Коперина В. В., Тимофеева З. В. Диагенетические карбонатные минералы угленосных толщ. В кн.: «К познанию диагенеза осадков». М., Изд-во АН СССР, 1959.

Страхов Н. М. Образование осадков в современных водоемах. М., Изд-во АН СССР, 1954.

Страхов Н. М., Залманзон Э. С., Глаголева М. А. Типы распределения рассеянных содержаний элементов в отложенных гумидных зон. «Геохимия», 1956, № 6.

Goldschmidt V. M. Drei Vorträge über Geochemie. Geol. Fören. Stockholm Förh. Mai — oct., 1934.

Wattenberg H. Kohlensäure und Kalzium Karbonat im Meere. Fortschr. Geol. Miner., 20, 1936.

### Глава XIII

## ГЕОХИМИЯ ОСАДОЧНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

### 1. ГЕОХИМИЯ ОСТАТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ (РЕЗИДЮАТЫ)

В результате процессов выветривания горные породы распадаются на две существенно разные части:

1) выносимые водными растворами — это щелочи и щелочноземельные элементы, которые с углекислотой воздуха образуют легко растворимые бикарбонаты, вместе с ними в виде бикарбонатов частично выносятся  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ , в аридных условиях за счет щелочей горных пород выносятся  $NaAlO_2$ ,  $K_2SiO_3$  и т. д.; в гумидных — комплексные соеди-

нения с почвенными кислотами  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ....;

2) остающиеся на месте («резидюаты», по В. М. Гольдшмидту) — это кварц и другие трудноразлагаемые минералы типа  $ZrSiO_4$ ,  $FeTiO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ , гранаты (особенно альмандинового типа), монацит, колумбит, шпинель, корунд и другие минералы, переносимые механически водными потоками, и в результате сортировки по удельному весу, по размеру обломков и т. д. образующие цирконовые, монацитовые, гранатовые, титаномagnetитовые россыпи.

Следует обратить внимание на то, что типичные минералы россыпей имеют высоковалентный катион: кварц  $Si^{4+}$ , циркон  $Zr^{4+}$ , рутил  $Ti^{4+}$ , монацит  $Th^{4+} + Ce^{3+}$ , корунд  $Al^{3+}$  и большую плотность упаковки их атомов в кристаллической решетке, что выражается их удельным весом: у гранатов 3,8—4,1 г/см<sup>3</sup> (выше, чем у многих других Fe—Mg—Al-силикатов), у корунда 4,1 г/см<sup>3</sup> (это обусловлено особенностями его структуры), у монацита 4,9—5,3 г/см<sup>3</sup>. Однако при разложении горной породы никогда не бывает идеального разделения на выносимые растворами компоненты и механически переносимые минералы россыпей. Остается существенная часть выветрелой горной породы, известной в геологии под названием коры выветривания. Состав кор выветривания весьма различен и зависит от первоначального состава горной породы и физико-географических условий выветривания. Это — кремнисто-глинистые образования с гидроокислами Fe и Al и т. д.

В корях выветривания наблюдается более или менее отчетливо выраженная зональность: вверху — минералы, являющиеся нерастворимыми конечными продуктами разложения породы (каолинит, хлорит, тальк, а глубже — промежуточные (гидр-слюды, серицит, бастит), постепенно сменяющиеся неизменными минералами первичных горных пород.

Плохая окристаллизованность, присутствие коллоидных кремнекислоты и гидроокислов железа и алюминия, обилие остатков неполностью разложившихся минералов делают изучение минерального состава кор выветривания весьма затруднительным; диагностировать минералы удается в ряде случаев только рентгено-

структурно, а валовой состав породы — химическим анализом. Процесс образования кор выветривания — это длительный геологический и геохимический процесс, протекавший с момента образования твердой земной коры, в связи с чем различают современные (т. е. элювий) и древние ископаемые коры выветривания. Кору выветривания изучали И. И. Гинзбург, В. П. Петров (1967 г.). В. П. Петров отмечает четыре эпохи мощного развития кор выветривания:

- 1) послепалеозойская, но допротерозойская;
- 2) додевонская;
- 3) мезозойская (каолиновая);
- 4) верхнетретичная (лагеритовая).

Коры выветривания бывают: а) остаточными — продукты разложения на месте бывшей породы; б) перемытыми — образовавшимися вследствие перемыва на месте остаточной коры с известной сортировкой и некоторым выносом и привносом вещества.

Подобно другим гипергенным образованиям, ископаемые коры выветривания подвергаются эпигенетическим, а иногда и метасоматическим изменениям, в связи с чем химический состав таких пород заметно отклоняется от первоначального состава коры выветривания.

Очень распространенными, а иногда преобладающими в корях выветривания являются глинистые минералы, которые при размыве выносятся в виде илов и мути и после известной сортировки отлагаются на дне морей на известном удалении от берега (гранулометрическая сортировка прибоем волн и морскими течениями).

Среди главных химических соединений гранитоидных горных пород наиболее распространенным минералом, не подвергающимся выветрива-



нию, является кварц. Только под действием щелочных растворов аридной зоны выветривания или под влиянием HF, выделившейся из  $\text{CaF}_2$ , разложившего серной кислотой, образовавшейся при окислении пирита, кремний способен частично переходить в раствор. В основном же кварц остается нерастворимым, образуя пески и песчаники, связанные постепенными переходами от мелко- и тонкозернистых песков к глинам через алевроиты (размер частиц 0,1—0,01 мм).

Растворимость аморфного кремнезема в воде при 25° С 120 мг/л, что в пересчете на  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  составляет 0,0013 моля  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , а при pH > 9 заметно возрастает. В присутствии растворимых солей растворимость кремнекислоты понижается, особенно под влиянием  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  и еще сильнее — под влиянием  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NaCl}$  действует слабее, но также несколько понижает концентрацию  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , а именно при концентрациях > 0,1 n NaCl. В одноразмерном растворе NaCl растворимость  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  уменьшается на  $\frac{1}{8}$ .

Нейтральная и слабощелочная среда способствует выделению  $\text{SiO}_2$  в кристаллическом состоянии, в то время как кислая среда этому препятствует.

Согласно С. В. Бруевичу, сравнительно высокое значение pH морской воды (8,2—8,8) и растворенные в ней соли способствуют деполимеризации высокомолекулярных мицелл кремневой кислоты и не способствуют полимеризации  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , увеличивая ее константу диссоциации. Им приводятся данные Я. К. Гололобова, который нашел, что для Черного, Азовского и Каспийского морей количество истиннорастворенной кремнекислоты составляет в среднем

70%, коллоидной 18% и планктонно-детритной 12%.

Константы диссоциации при 25° С для  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  равны:  $K_1 = 10^{-9,77}$  и  $K_2 = 10^{-12}$ . При 20° С эти константы соответственно равны:  $K_1 = 10^{-9,58}$  и  $K_2 = 10^{-11,8}$ , т. е. с понижением температуры диссоциация увеличивается.

Соленость морской воды (Cl = 1,90%) способствует повышению степени ионной диссоциации  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . В этом же направлении действует и повышение pH (8,2—8,8 у морской воды). Константы диссоциации увеличиваются при pH 8,2 на 27% и при pH 8,8 — примерно на 60%.

Сопоставление этих величин с величинами растворимости кремнекислоты указывает на ее присутствие в морской воде в виде недиссоциированных молекул (преобладающей формой является истинно-растворенная). Сравнительно небольшая часть находится в коллоидной форме и во взвешенном состоянии.

Надо полагать, что кремнекислота, растворенная в морской воде, поступает за счет продуктов гидролиза выветривающихся силикатов, а не из труднорастворимого кварца.

Согласно С. В. Бруевичу, на каждый 1 м<sup>2</sup> дна океана в течение года осаждается около 0,9 г  $\text{SiO}_2$  за счет растворенной  $\text{SiO}_2$  в речном стоке. Среднее количество материала, осаждающегося в год на 1 м<sup>2</sup> дна океана около 7,7 г, на долю  $\text{SiO}_2$  приходится 12%. С. В. Бруевич считает, что «современное содержание  $\text{SiO}_2$  в море является результатом динамического геохимического равновесия и что в среднем годовое количество  $\text{SiO}_2$ , поступающей в мировой океан с речным стоком ( $324 \cdot 10^6$  т) равно среднему количеству талассогенной («рожденной морем»)  $\text{SiO}_2$ , осажда-

ющей в течение года на дно океана».

Если в щелочных растворах заметно растворение  $Al(OH)_3$  происходит при pH 10—10,5, то  $SiO_2$  начинает заметно растворяться уже при pH 9, и растворимость быстро увеличивается с повышением щелочности. При нейтрализации таких щелочных растворов происходит гидролитическое осаждение: сначала гидроокислы алюминия, а затем кремния.

Таким образом, хотя кремний принадлежит к числу «резидюатов», в его геохимии и в осаждении кремнезема из водных растворов процессы гидролиза имеют существенное значение. Есть одна характерная черта, отличающая химию кремния от химии Al, Fe, Ti, Zr — кремний не образует химических соединений с органическими кислотами почв. Это лежит в основе образования подзолистых почв в гумидных районах севера: с почвенными кислотами  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$  образуют легко растворимые комплексные соли, выносимые водными растворами, а кварц и другие формы кремнекислоты из разложивших глинистых минералов остаются на месте.

Для платформенных областей, где процессы выветривания более длительны, материал от разрушения горных пород успевае хорошо отсортироваться (характерны чистые кварцевые песчаники). Полевошпатовый материал за длительный период полностью разлагается, превращаясь в глинистые минералы.

В геосинклинальных областях с более интенсивно выраженным рельефом, быстрым спосом продуктов дезинтеграции горных пород, не успевающих полностью подвергнуться выветриванию, образуются полимиктовые песчаники.

В результате цементации выпада-

ющими из растворов солями ( $CaCO_3$ ,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) пески превращаются в песчаники. Этот процесс усиливается, когда пески оказываются погребенными под толщами вышележащих пород.

### *Происхождение кремнистых пород*

Генезис кремнистых пород может быть весьма разнообразным.

1. Остаточные кремнистые образования (и кварц) в результате длительного полного химического выветривания с разложением силикатных минералов в кислой среде; гумидное выветривание на платформах и вообще выравненных участках суши.

В региональных масштабах кислотность процесса обусловлена почвенными кислотами, а в локальных — серной кислотой на участках выветривающихся колчеданных месторождений. Наряду с выделением из силикатных минералов  $SiO_2 \cdot nH_2O$  происходит образование алуниита  $KAl_3 \cdot (SO_4)_2(OH)_6$ , ярозита  $KFe_3^{3+}(SO_4)_2 \cdot (OH)_6$  и гипса  $CaSO_4 \cdot 2H_2O \cdot SiO_2$  отлагается здесь же или переносится водными растворами на сравнительно небольшие расстояния, а сульфаты щелочей, магния, марганца и отчасти двухвалентного железа — на значительные расстояния. При соответствующих условиях  $SiO_2$  может переноситься водой и достигать моря.

Согласно А. Д. Архангельскому (1936 г.), массовое отложение кремнезема происходило в определенные геологические эпохи, когда имели место максимальная пещепленизация, т. е. выравнивание суши, и связанное с этим создание умеренных климатических условий без резких колебаний, а также развитие процессов глубокого химического выветривания, поставляющего реками необходимую кремнекислоту.

При равнинном рельефе достигает минимума механическая эрозия и соответственно малый принос с суши обломочного материала, который мог бы маскировать выделяющийся из раствора кремнезем.

А. Д. Архангельский отмечает, что характерными морскими отложениями в эпохи выравнивания суши были известняки и поэтому кремнистые породы часто встречаются среди глубоководных известняков, отложившихся в спокойных частях бассейна.

Подтверждение хемогенного образования кремнистых пород А. Д. Архангельский видит в том, что одновременно с ними, но отделенные от них расстоянием, отлагались в более прибрежных частях бокситы и железные руды. Алюминий и железо этих руд входили в состав силикатов, из которых выделилась кремниевая кислота, осадившаяся и образовавшая кремнистые породы. Наблюдаются также явления замещения известняков кремнистыми породами и конкреции кремния в известняках.

Особый способ образования кремнистых пород связан с выносами очень больших количеств  $\text{SiO}_2$  с вулканическими эманациями подводных извержений (в перегретом паре, по данным Г. У. Мори, при 667 атм и 500° С растворимость  $\text{SiO}_2$  составляет 0,135 вес. %).

В подводных извержениях вулканов продукты излияния подвергаются энергичному гидролизу с освобождением (и частичным растворением)  $\text{SiO}_2$ . Источником  $\text{SiO}_2$  также являются вулканические пеплы, богатые  $\text{SiO}_2$  и в тонкодисперсном состоянии подвергающиеся энергичному химическому выветриванию с переводом части  $\text{SiO}_2$  в растворимое состояние.

Следует напомнить, что содержа-

ние  $\text{SiO}_2$  в морской воде изменяется от 0,056 до 7,5 мг/л, оно выше у источников сноса и ниже в местах коагуляции кремневых зелей и поглощения  $\text{SiO}_2$  микроорганизмами.

(3) Очень большую роль в фиксации  $\text{SiO}_2$  даже из сильно недосыщенных растворов играют микроорганизмы, скелеты которых состоят из  $\text{SiO}_2$  (радиолярии, кремневые губки и диатомеи). Мезозойские и третичные кремнистые породы произошли преимущественно таким путем.

Образованные ими кремнистые осадки могут в дальнейшем подвергаться диагенезу или даже метаморфизму с образованием кремнистых пород (обычно сланцев). Из кремнистых пород, наиболее богат  $\text{SiO}_2$  новакулит — белый кремнь девонского возраста из западных частей Арканзаса (Рокпорт) и Техаса (США). Состав новакулита (в %):  $\text{SiO}_2$  99,47;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,17;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,12%;  $\text{MgO}$  0,05;  $\text{CaO}$  0,09;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,15;  $\text{K}_2\text{O}$  0,07;  $\text{H}_2\text{O}$  0,12;  $\Sigma = 100,24$ .

Следует отметить случаи накопления вместе с кремнеземом и органического вещества, в результате чего при последующих процессах метаморфизма образуются углисто-кремнистые или графитисто-кремнистые сланцы. Такие сланцы кембрийского возраста известны в Северо-Восточной Киргизии, где они содержат повышенные концентрации молибдена, ванадия и ряда других редких элементов. Геохимически они были изучены М. М. Адышевым, В. В. Шабалиным, К. Е. Калмурзаевым.

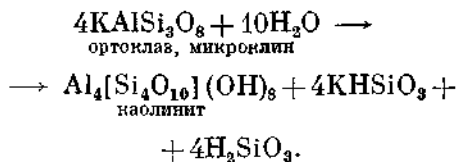
Процессам эпигенеза, метасоматоза и метаморфизма песчаники подвергаются слабо. В основном изменяется цемент песчаников, в частности глинистый цемент может превратиться в смесь хлорита и серицидата; глинисто-известковистый — в смесь хлорита и эпидота. Кварц песчани-

ков в некоторой степени способен к перекристаллизации и переотложению. Под действием щелочных растворов (в частности термальных), воздействующих на песчаники, они могут подвергаться процессам серицитизации и альбитизации.

### Геохимия глин

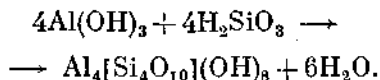


Глины по своему происхождению занимают двойное положение. С одной стороны они являются элювиальными остаточными образованиями, возникшими в результате выветривания (в основном полевых шпатов) на месте залегания материнской породы, и состоят из неразложившихся мелких первичных минералов. С другой стороны — глины типичные продукты гидролиза, т. е. именно того типа выветривания полевых шпатов, в основе которого лежит химическая реакция гидролиза:



Минералы глин — это минералы алюминия, который характеризует собой группу элементов гидролизатов, потому что при нейтрализации растворов своих солей алюминий выпадает в осадок в виде гидроокиси  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Известно, что бокситы, состоящие в основном из гидроокисей алюминия, под действием образовавшихся при гидролизе кремнистых растворов «оглиниваются»:



Таким образом, реакции образования глин сами по себе являются реакциями гидролиза, и минералы глин могут возникать из продуктов гидролиза  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ .

Под глинами понимают рыхлые, в основном гидроалюмосиликатные породы с размерами частицы  $< 0,01$  мм, среди которых более 30% имеет размер  $< 0,001$  мм.

Глины составляют 60% объема всех осадочных пород и наиболее сложны по своему химико-минеральному составу и по разнообразию и количеству сорбированных ими тяжелых и редких металлов.

По геологическим условиям образования глины относятся к остаточным (элювиальным), образовавшимся на месте выветривания горных пород, и к водно-осадочным (первично-осадочные и переотложенные) — сюда относится главная масса глин.

В платформенных условиях даже очень древние глины, не перекрытые большой мощностью осадков, остаются рыхлыми, не подвергшимися процессам эпигенеза и метаморфизма. В геосинклинальных же условиях, в дислоцированных отложениях тектонических областей они часто превращаются в «окаменевшие» глины — аргиллиты, пропитанные связующими веществами, уплотненные, частично перекристаллизованные, не размокающие в воде.

Изучению минералогии и геохимии глин мы обязаны П. А. Земятченскому, И. И. Гинзбургу, Р. Э. Гримму, М. Ф. Викуловой, В. Ноллю, В. П. Петрову, Г. И. Теодоровичу, Ф. В. Чухрову, А. Б. Ронову, Ч. С. Россу и многим другим исследователям.

Хотя глины содержат иногда несколько гидроалюмосиликатных минералов и в одной и той же глине могут быть минералы с разными pH их образования, тем не менее преоб-

ладание того или иного минерала может характеризовать геохимические условия, при которых они произошли.

Минералы глины и условия их генезиса рассмотрим в такой последовательности:

- 1) аллофаны и аллофанониды;
- 2) каолинит и галлуазит;
- 3) монтмориллонит и бейделлит;
- 4) гидрослюды;
- 5) палыгорскит и близкие ему минералы.

Для аллофана указывается формула  $Al_2SiO_5 \cdot (5-6) \cdot H_2O$ ; для аллофанонидов состав колеблется от  $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 0,4$  до 2,1

при колебании в содержании компонентов (по Г. И. Теодоровичу):  $Al_2O_3$  23,5—41,6%;  $SiO_2$  18,4—39,1%;  $H_2O$  30,5—43,9%.

Естественно, при таких колебаниях трудно предполагать существование химического соединения, что подтверждается их рентгеноаморфностью — полной беспорядочностью расположения  $SiO_4^{4-}$ -тетраэдрических и  $AlO_6^{3-}$ -октаэдрических групп во всех трех измерениях элементарной ячейки. Ф. В. Чухров рассматривает аллофанониды как результат коагуляции взаимноосажденных противоположно заряженных коллоидов  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  и  $SiO_2 \cdot mH_2O$ . Он приводит данные Р. Шварца и Р. Уокера (1925 г.), которые показали, что взаимная коагуляция зольей  $Al(OH)_3$  и  $H_2SiO_3$  зависит от pH. Оптимальный интервал pH 4,8—5,0 для растворов с отношением  $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 6$ , тогда

как в выпавшем осадке отношение  $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 2$ , т. е. большая часть  $SiO_2$  осталась в растворе. В то же время Т. Е. Красенская (1934 г.) установила, что под действием гидрозо-

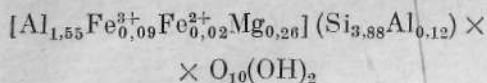
лей  $SiO_2$  весь  $Al_2O_3$  аллофанов, пептизируясь, переходит в раствор и экстрагируется. Это полностью подтверждает отсутствие химического соединения между  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  (по крайней мере в некоторых аллофанонидов).

Автор наблюдал аллофаны, образовавшиеся в зоне окисления некоторых сульфидных месторождений. Аллофан известен и в зонах окисления других месторождений. Для его образования, видимо, необходим золь или гель  $Al(OH)_3$ , образующийся при нейтрализации кислых сульфатных растворов в присутствии  $H_2SiO_3$ , выделившейся под действием тех же кислых растворов на некоторые относительно легко разлагаемые силикатные минералы. Аллофанониды — типичные гипергенные минералы, отсутствующие в качестве сингенетических образований в докайнозойских породах.

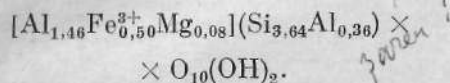
Аллофанониды с упорядочивающейся структурой (фактор — время) приближаются по свойствам к галлуазиту. Это указывает на метастабильность аллофанонидов и на их образование в течение недавнего геологического прошлого, причем в довольно ограниченных условиях (отсюда и ограниченность их нахождения в глинах).

Для каолинита  $Al_4[Si_4O_{10}] \cdot (OH)_8$  и галлуазита  $Al_4[Si_4O_8] \cdot (OH)_{12}$  характерно постоянное отношение  $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 2$  (или, то же,  $Al : Si = 1$ ). И каолинит, и галлуазит относятся к диоктаэдрическим слоистым гидросиликатам. Решетка галлуазита близка к каолинитовой; отличается от нее большей неупорядоченностью. Состав галлуазита (%):  $Al_2O_3$  34,7;  $SiO_2$  40,8%;  $H_2O$  24,5; каолинита (в %):  $Al_2O_3$  39,50;  $SiO_2$  46,54;  $H_2O$  13,96.

## Монтмориллонит



## и бейделлит



характеризуются присутствием в своем составе магния и железа.

Теоретический состав  $Al_4[Si_8O_{20}] \cdot (OH)_4 \cdot nH_2O$ , у монтмориллонита он всегда иной благодаря изоморфным замещениям. В тех случаях, когда  $2Al \rightarrow 3Mg$  замещаются полностью, минерал становится триоктаэдрическим и называется сапонитом, а при полном замещении алюминия железом — поптропитом.

Подобно гидрослюдам, монтмориллонит относится к диоктаэдрическим трехслойным слоистым силикатам. Оптимальные условия образования монтмориллонита — пустынный и полупустынный (сухой) умеренный или теплый климат, нейтральная или щелочная среда (рН 7—8,5), присутствие в растворе достаточной концентрации  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , отсутствие заметных количеств калия, который привел бы к образованию гидрослюда.

Благоприятным материалом для образования монтмориллонита служили вулканические пеллы. Монтмориллонит образовывался в условиях медленного осадконакопления в заливах, лагунах и озерах. Монтмориллонит является главным минералом в почвах южных районов, в черноземах и красноземах, в почвах областей солончаков, в глинистых сланцах, промываемых  $Ca$  —  $Mg$ -бикарбонатными водами.

С монтмориллонитом ассоциируют гидрослюды, галлуазит, опал, палы-

горскит, хлориты, карбонаты. Монтмориллонит замещается гидрослюдами под влиянием калийсодержащих растворов, причем сопряженной химической реакцией является образование хлорита, очень часто ассоциирующего с иллитом.

Образование поптропита, видимо, происходило во влажном теплом климате, в слабощелочной среде за счет выветривания основных и ультраосновных пород железорудных скарпов.

Наконец, палыгорскит  $MgAl_2[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot 4H_2O$  и минералы его группы образуются при выветривании горных пород относительно богатым магнием, часто в аридных условиях в слабощелочной среде в присутствии  $Ca^{2+}$  в мергелях, доломитах и даже в отложениях гипса (Ферсман, 1913). Встречается с монтмориллонитом и гидрослюдами, а также с доломитом. А. И. Перельман (1968) описывает его в древних солонцах Средней Азии.

Палыгорскит по сравнению с хлоритом — пенином  $Mg_5Al[AlSi_3O_{10}] \cdot (OH)_8$  — беднее магнием, но богаче кремнекислотой.

Глины обладают большой поглощательной способностью. Насыщенные кальцием глины зернисты и сравнительно пористы, почти нейтральны, тогда как насыщенные натрием могут быть сильно щелочными, высокодисперсны и плохопроницаемы для влаги. Емкость поглощения кальция и магния, по А. Б. Ронову, растет в ряду: каолинит — гидрослюда — бейделлит — монтмориллонит — палыгорскит.

Кроме этих только сорбционных процессов, в глинах протекают эпигенетические процессы с более глубоким их химическим преобразованием.

А. П. Виноградовым и А. Б. Роновым (1956) освещена химическая

эволюция глин Русской платформы в ходе геологической истории, от рифейских до третичных глин:

1) от более древних (рифейских) к более молодым (третичным) глинам происходит закономерное уменьшение калия при почти неизменном, немного возрастающем содержании натрия;

2) отношение  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  возрастает от более древних глин к более молодым (возрастание этого отношения наблюдается от береговой линии к морю);

3) величина отношения  $\text{Ca} : \text{Mg}$  отчетливо растет от более древних глин к более молодым. Основная масса кальция и магния присутствует в виде карбонатных примесей. Чем интенсивнее происходило в ту или иную эпоху отложение карбонатных пород, тем соответственно меньше накапливалось  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  в глинах соответствующей геологической эпохи;

4) содержание титана в глинах изменяется, как и содержание алюминия.

Особо следует сказать о хромовом минерале монтмориллонитовой группы волконскоите. Изучавшие его В. В. Александров, Н. А. Игнатьев и Г. Г. Кобяк (1940) дают формулу  $1,3 \text{ RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ . В составе волконскоита  $\text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3$ . Содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (вес. %) 13,34—26,40 (обычно 17—19),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1,48—8,20 и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1,06—9,08 (обычно 1,5—3). В отличие от  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , образующих в зоне гипергенеза в виде гидроокислов крупные промышленные месторождения,  $\text{Cr}^{3+}$  образует только колломорфный землистый гидросиликат. Волконскоит образуется в условиях восстановительной среды (об этом свидетельствуют сопутствующие реликты древесины, иначе в слабощелочной среде хром легко

окислился бы до  $\text{CrO}_4^{2-}$ ), в условиях теплого влажного климата и встречается почти исключительно в верхнепермских песчаниках красноцветной толщи в Приуралья. Ведущим химическим процессом образования волконскоита (по мнению Александра и др.) является взаимное осаждение противоположно заряженных коллоидов  $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ .

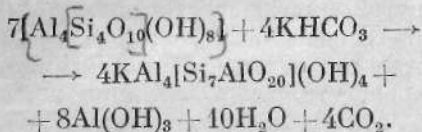
### *Эпигенетические процессы в глинах*

Несмотря на то что глина в значительной мере представляет собой водонепроницаемую породу, в течение длительного геологического времени она испытывает на себе воздействие растворов различного состава. Химический состав раствора определяет химические процессы, которые протекают в глинах.

1. При процессах выщелачивания под действием поверхностных, богатых углекислотой вод происходит выщелачивание  $\text{CaCO}_3$  (и  $\text{MgCO}_3$ ), а также в обогащенных сидеритом глинах и  $\text{FeCO}_3$ , с образованием соответствующих растворимых бикарбонатов. Под влиянием почвенных органических кислот, особенно тех, которые образуют с железом более прочные комплексные анионы, чем с алюминием, происходит удаление  $\text{Fe}^{3+}$ . Более легкое удаление железа, по сравнению с алюминием, обусловлено также тем, что железо находится в виде гидрооксида, непосредственно подверженной действию кислот, тогда как алюминий — в виде гидросиликата каолинита, монтмориллонита и т. д., т. е. происходит «осветление» глин. В крайнем случае каолинит и другие минералы глин могут начать растворяться, произойдет процесс оподзоливания.

2. Процессы восстановления и окисления под влиянием различных восстановителей сводятся к переводу  $Fe^{3+}$  в  $Fe^{2+}$  и далее в сульфид. Это отмечается окраской глин: красно-коричневая при наличии гидроксидов железа, переходящая в голубовато-зеленую, при образовании гидросиликатов закисного и окисного железа, сероватую при восстановлении всего железа в сидерит и темно серую, синеватую при образовании тонкодисперсного шрита (Райс, 1932).

3. Химические реакции под влиянием щелочных растворов сказываются двояко. Под воздействием ионов  $K^+$ , связанных с анионитами слабых кислот, например  $HCO_3^-$ , происходит процесс образования гидрослюды, точнее иллита



Иллит в дальнейшем переходит в серицит или мусковит. Известково-щелочные растворы могут также привести к образованию гипергенных цеолитов (ломонтита).

Под воздействием более щелочных растворов происходит растворение и вынос части  $SiO_2$  в виде легко растворимых щелочных силикатов и частично  $Al_2O_3$  в виде легко растворимого  $KAlO_2$ . Происходит обеднение  $SiO_2$ , относительное обогащение (несмотря на частичный вынос)  $Al_2O_3$  и полностью сохраняется  $Fe_2O_3$ , происходит латеритизация глин.

4. Привнос посторонних компонентов — засоление глин ( $NaCl$ ); загипсование ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ); пропитка глин эпигенетическими растворами  $Ca(HCO_3)_2$ ,

отложившимися  $CaCO_3$  (например, в некоторых глинах Киргизии); отложение  $FeCO_3$ , окисляющегося до лимонита, гидрогетита и т. д.; привнос соединений  $PO_4^{3-}$  с содержащейся в глинах известью (образуются конкреции фосфорита). Процессы окремнения глин происходят за счет привноса и осаждения коллоидной кремниевой кислоты (или растворимых щелочных силикатов), при этом образуются кремнистые конкреции, а в других условиях происходит литификация глин.

## 2. ГЕОХИМИЯ ГИДРОЛИЗАТОВ

Геохимия аллитовых пород (латеритов и бокситов). Под аллитовыми породами понимают такие, у которых  $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} < 1$ , в отличие от глин (свалитов)

$$\frac{SiO_2}{Al_2O_3} \geq 2.$$

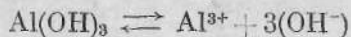
Если  $\frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3} \geq 1$  — порода называется ферриаллитом;  $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 2$  характерно для каолинита, галлуазита.

Естественно, для создания отношения  $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} < 1$  нужны такие химические процессы, которые, не затрагивая глинозем, удаляли бы  $SiO_2$ . Таким процессом является выщелачивание  $SiO_2$  слабыми щелочными растворами, имеющими pH 9—10. Такие растворы способны образовывать с более кислотным окислом ( $SiO_2$ ) растворимые соли типа  $K_2SiO_3$  (по нашим измерениям при подкислении растворов  $Na_2SiO_3$  выпадение  $H_2SiO_3$  или ее полимеров начиналось при pH 9,24), тогда как  $Al(OH)_3$  начинает растворяться в щелочных растворах только при pH 10—10,5



и выше, образуя легкорастворимые щелочные алюминаты типа  $K[AlO_2]$  или  $K_3[AlO_3]$ .

Если константа реакции



выражается цифрой  $3,0 \cdot 10^{-33}$ , то для реакции  $Al(OH)_3 \rightarrow H_2AlO_3^- + H^+$  или  $HAlO_2 \rightarrow AlO_2^- + H^+$  константа равна  $4 \cdot 10^{-13}$  (или, по другим данным, близкая ей величина  $6,3 \cdot 10^{-13}$ ).

Существует еще один способ отделения Al от Si. Алюминий образует с некоторыми почвенными органическими кислотами легко растворимые комплексные соединения, которых не образует кремний. Эти соединения растворимы в тех условиях нейтральной или почти нейтральной среды, при которых  $SiO_2$  или его соединения остаются неподвижными. И хотя этот способ очень заманчив, он, видимо, осуществляется в очень ограниченных масштабах, и для объяснения образования латеритов и бокситов не может быть принят потому, что геологически доказанным является способ разделения алюминия и кремния слабощелочными растворами.

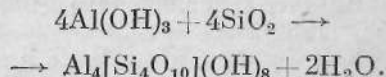
Так, Л. Б. Рухин (1953) приводит профиль латеритовой коры (10—15 м мощностью), состоящей из трех зон, который является наглядным подтверждением выщелачивания  $SiO_2$  (а из верхних слоев частично и  $Al(OH)_3$ ) слабощелочными гипергенными растворами;

а) поверхностная зона, из которой почти полностью выщелочена кремниевая кислота и в значительной части глинозем, состоящая из гидроксидов железа, отчасти из магнетита и  $Al(OH)_3$ ;

б) средняя — пятнистая, обогащенная  $Al(OH)_3$  (преобладающее соединение), содержащая примесь гидроксидов железа;

в) нижняя — зона разложения, состоящая преимущественно из каолинита, постепенно переходящая в неизмененные породы.

Латериты образуются преимущественно за счет  $Al_2O_3$ -содержащих основных и базальтоидных пород. Высокое содержание  $SiO_2$  в гранитах (в частности, кварца) препятствует образованию свободной  $Al(OH)_3$ , так как при этом с  $SiO_2$  происходит химическое взаимодействие:



каолинит

Созданию щелочной среды при выветривании горных пород способствует отсутствие почвенных кислот, нейтрализующих щелочность, а почвенные кислоты образуются за счет опавшей листвы растений и других растительных остатков, т. е. должны почти отсутствовать растительный покров, что осуществляется в жарком сухом климате. При сравнительно высокой среднегодовой температуре небольшое количество растительных остатков не сгнивает, образуя почвенные кислоты, а истребует. Однако для латеритного выветривания и для образования бокситов требуется не только сухой и жаркий климат (во влажном и жарком широко развивается каолинизация), нужны и влажные периоды года, в течение которых происходит вынос продуктов выветривания: бикарбонатов оснований, растворимых щелочных силикатов и даже в некоторой части щелочных алюминатов. Последние как неустойчивые перемещаются недалеко, тут же могут отлагаться в выветривающейся породе, обогащая ее  $Al_2O_3$ .

Короче говоря, в континентальных условиях холмистого или низкого

горного рельефа, и жаркого и сухого, временами влажного климата подготавливается материал для будущих бокситовых месторождений. (Генезис бокситовых месторождений изучался А. Д. Архангельским, С. Ф. Малявкиным, Г. И. Бушинским, Г. Бардоши и многими другими учеными).

Согласно А. Д. Архангельскому, выпадение гидроокиси алюминия происходило в результате нейтрализации и гидролиза растворов, содержащих растворенные соединения алюминия прибрежными водами моря, лагуны или озера.

С. Ф. Малявкин считает, что гидроокиси алюминия, образовавшиеся при латеритном выветривании, отлагаются в водных бассейнах (озера, лагуны) или в прибрежных частях моря, где подвергаются процессам диагенеза с образованием залежей бокситов. И хотя существуют и остаточные алювиальные бокситы, отложившиеся в бассейнах бокситы резко преобладают.

Платформенные бокситы, по Л. Б. Рухину, почти всегда связаны с коптитентальными песчано-глинистыми озерно-болотными отложениями. Они обычно располагаются у прибрежных частей озерных котловин, приурочены к карстовым понижениям или долинам. Преобладает  $Al(OH)_3$ , накапливающийся в средних частях залежи.

Геосинклинальные бокситы, по Л. Б. Рухину, образуются в прибрежно-морских условиях, почти всегда приурочены к карбонатным толщам. Преобладающим соединением является  $AlO_2H$ , который накапливается в самых нижних частях залежи.

Диагенетические процессы образования бокситов, согласно Г. И. Бушинскому, заключались в даль-

нейшем выносе  $SiO_2$ , в перераспределении и переотложении гидроокислов  $Al$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti$ ,  $Ga$ ,  $Be$  и т. д. В известной степени участвовало и органическое вещество, за счет окисления которого происходило восстановление железа с образованием шамозита  $Fe_{3,6}^{2+}Al_{1,4}(Mg; Fe^{3+})_{0,8}[Si_{2,6}Al_{1,4}O_{10}(OH)_8]$ , а в ряде случаев даже сидерита  $Fe_2CO_3$ .

При общем для всех бокситов высоком содержании  $Al_2O_3$  и малом содержании  $SiO_2$  при наличии свободных гидроокисей алюминия бокситы характеризуются большими колебаниями своего химического и, соответственно, минерального состава. Приведем содержания главных компонентов (в %):  $Al_2O_3$  30—62,7;  $Fe_2O_3$  6—46;  $TiO_2$  1—10;  $SiO_2$  0,5—15;  $H_2O$  11—21.

Главные минералы боксита следующие. Трехгидраты глинозема: моноклинный гиббсит  $\gamma=Al(OH)_3$  или гидраргиллит (это название сохраняется для кристаллических разновидностей), триклинный байерит  $\alpha-Al(OH)_3$ . Байерит с неупорядоченной структурой называется нордстрандитом. Еще более богатый водой гидрат глинозема — моноклинный мелоподобный тучанит  $2Al(OH)_3 \cdot nH_2O$  (видимо, довольно редок). Из моногидратов присутствует ромбический диаспор  $\alpha-AlO_2H$  и его диморфная ромбическая разновидность бемит  $\gamma-AlO_2H$ .

Условия образования полиморфных разновидностей  $Al(OH)_3$  и  $AlO_2H$  не изучены, так же как и условия образования моногидрата и тригидрата глинозема.

Можно только сказать, что условия эти очень близки, поскольку встречаются 1) гиббситовый тип руд (до 46%  $Al(OH)_3$ ), к которому относятся каолинит-гидраргиллитовые мезо-кайнозойские платформенные бокситы; 2) диаспор-бемитовый тип

геосинклинальных областей, включая хлорит-диаспоровые и каолинит-бемитовый (45—68%  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ); 3) смешанный тип гидраргиллит-бемитовых руд; 4) корундосодержащие бокситы, подвергшиеся в той или иной степени процессам метаморфизма.

Для южноуральских бокситов К. И. Александров (1968) предлагает выделить следующие типы руд: 1) шамозит-бемитовый, 2) шамозит-диаспор-бемитовый (преобладает), 3) каолинит-шамозит-бемитовый.

А. К. Шарова и З. Ф. Глазунова для триасовых бокситов Вьетнама выделяют: 1) диаспор-хлорит-каолинитовые; 2) диаспор-хлорит-пиррофиллитовые; 3) пиррофиллитовые сгибситом и диаспором.

В качестве других минералов бокситовых руд должны быть названы: гематит и гидрогематит (составляющие до 19—40% руды), гётит, сидерит, каолинит (до 25%), шамозит (до 17%), гели кремнезема (до 15%), слюды, пиррофиллит, органическое вещество, пирит, хлориты и хлоритоиды, все три модификации  $TiO_2$ , лейкоксен, сфен, ильменит, псевдовавеллит  $5CaO \cdot 6Al_2O_3 \times 4P_2O_5 \cdot 18H_2O$  и крадаллит  $CaAl_3N(OH)_6(PO_4)_2$ ; из аксессуарных — циркон, реже турмалин, полевые шпаты.

Из числа редких элементов в повышенных количествах в бокситах находятся Ga, V, Be, Zr (за счет терригенного циркона?), Sr в рассеянном виде, особенно если бокситы произошли за счет латеритов из базальтоидных пород, и Nb — характерен для американских бокситов, образовавшихся из нефелиновых спенигов, и для богатых титаном бокситов.

Отмечена связь бокситовых месторождений с карбонатными отложениями (особенно для геосинклиналь-

ных бокситов) и с угленосными толщами.

Для эпох бокситообразования, особенно платформенного типа, характерны предшествовавшие эпохи непленизации с соответствующим выравниванием климата и его потеплением.

Наиболее древние бокситы известны в докембрии, но сколько-нибудь крупные бокситовые месторождения геосинклинального типа появляются в нижнем и среднем кембрии; известны месторождения на границе нижнего и среднего девона; нижнекарбовое время ознаменовалось образованием ряда платформенных бокситовых месторождений.

В мезозое число бокситовых месторождений сильно возросло. Известны месторождения триасового возраста, но главная масса месторождений образовалась начиная с верхней юры до верхнего мела; особенно большое число бокситовых месторождений относится к палеогену.

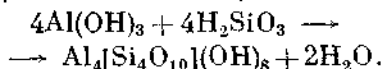
Такая закономерность, видимо, не случайна и объясняется сравнительно высокой реактивностью гидроокисей алюминия: чем больше их возраст, тем больше вероятность создания условий для их химического взаимодействия.

К числу эпигенетических, метасоматических и метаморфических процессов, которым подвергаются бокситы, относятся следующие.

1. Процессы дегидратации, приводящие в конечном итоге к метаморфизму месторождений — превращению их в месторождения наждака или корунда:



2. Процессы окремнения, приводящие к каолинизации



При повышенных давлениях этот процесс может привести к образованию андалузит-кианитового месторождения.

3. Процессы хлоритизации заключаются, видимо не только и не столько в привносе  $Mg^{2+}$  и  $SiO_3^{2-}$ , сколько в восстановлении органическим веществом гидрогематита и гётита с образованием  $Fe^{2+}$ , которое, мобилизуя имеющиеся алюмосиликатные и кремнистые соединения, приводит к образованию шамозита (септохлорита) и хлоритов — афросидерита т. е. хлорита, богатого  $FeO$ , и тюрингита  $Fe_3^{2+}Fe_2^{3+}[Si_2Al_2O_{10}](OH)_8$ , а при метаморфизме образуется хлоритоид  $Fe_2Al_2[Si_2Al_2O_{10}](OH)_4$ .

4. Привнос фосфора приводит не к образованию апатита, а к образованию вышеупомянутых псевдовеллита и крандаллита, являющихся более труднорастворимыми соединениями в этих условиях, чем фосфат кальция.

В какой-то степени о растворимости этих минералов можно судить по растворимостям более простых соединений,  $Ca_3(PO_4)_2$  —  $7,2 \cdot 10^{-7}$ ,  $AlPO_4$  —  $7,6 \cdot 10^{-10}$  и  $FePO_4$  —  $1,14 \cdot 10^{-11}$  моль/л. Соответственно произведения растворимостей равны:

$$[Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2 = 2,1 \cdot 10^{-29};$$

$$[Al^{3+}][PO_4^{3-}] = 5,8 \cdot 10^{-19};$$

$$[Fe^{3+}][PO_4^{3-}] = 1,3 \cdot 10^{-22}.$$

5. Привнос щелочей только в присутствии достаточного количества  $SiO_2$  мог бы вызвать образование серицита или альбита; воздействуя на боксит, щелочи могли бы вызвать только вынос  $Al_2O_3$  и превращение бокситовой залежи в железорудную.

6. То же касается и привноса  $CaO$ ,

который чаще всего проявляется в виде  $CaCO_3$  или  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , являющихся аксессуарными минералами бокситовых месторождений.

### 3. ГЕОХИМИЯ ОСАДОЧНЫХ РУД ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА (ОКСИДАТОВ)

Несмотря на то что в фациальном профиле гидроокисные руды железа лежат в самой прибрежной части бассейна рядом с бокситами, частично их перекрывая, геохимическая предыстория руд железа резко отличается от предыстории бокситов.

Для хемогенно-осадочных железорудных образований (особенно континентального происхождения), согласно Л. Б. Рухину, наиболее благоприятен влажный умеренный климат средних широт и не благоприятен холодный влажный, а также и засушливый жаркий климат. В условиях платформенного режима происходит более полное обособление соединений железа (и марганца) и охотнее образуются лагунные и озерно-болотные руды. В геосинклинальных условиях, где происходит снос, кроме соединений железа, также и большого количества эластического материала, образуются преимущественно морские железорудные месторождения.

Для геохимии железорудных месторождений очень важно существование железа в зоне гипергенеза в двух степенях окисления  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , т. е. возможность его переноса водными растворами в виде ионов  $Fe^{2+}$  (речь идет о растворах соли  $Fe(HCO_3)_2$ , это в равной степени относится и к  $Mn(HCO_3)_2$  и в виде соединений  $Fe^{3+}$ , которые, в случае простых солей, легко гидролизуются образуют золи  $Fe(OH)_2$  (и в различной степени дегидратированной) или взвеси состава  $Fe_2O_3 \cdot n H_2O$  (рис. 45, 46).

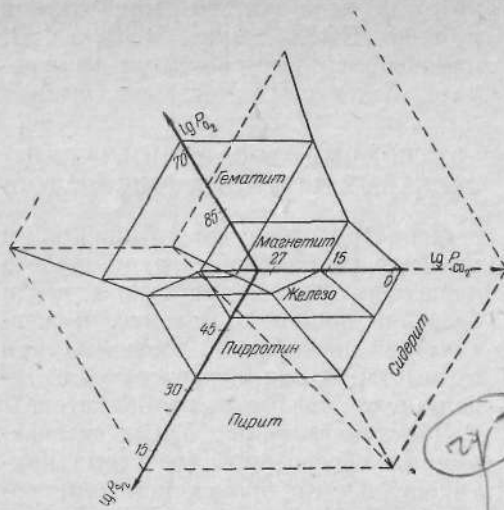


Рис. 45. Соотношения устойчивости некоторых соединений железа как функция  $P_{O_2}$ ,  $P_{CO_2}$  и  $P_{S_2}$  при  $25^\circ C$  и 1 атм общего давления по Р. М. Гаррелсу

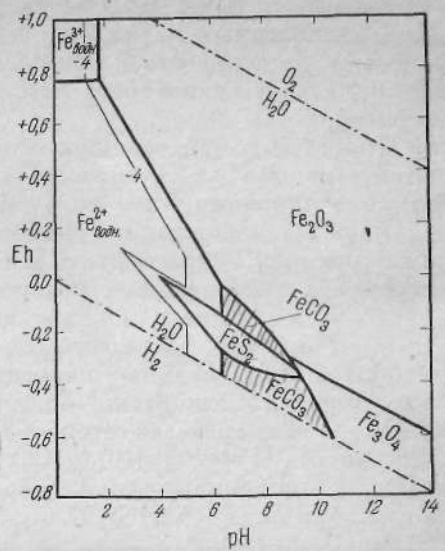


Рис. 46. Соотношения устойчивости окислов, сульфидов и карбоната железа в воде при  $25^\circ C$  и 1 атм общего давления

Сумма растворенной серы равна  $10^{-6}$ , карбоната  $10^{-2}$ . Интересно исчезновение поля  $FeS_2$  за счет поля  $FeCO_3$

В присутствии же органических почвенных кислот при  $pH < 5,5$   $Fe^{3+}$  легко переходит в комплексный анион типа  $Fe^{3+} \cdot [C_nH_m(OH)_p(COO)_q]^{n-3}$ , щелочные соли которого достаточно хорошо растворимы. Говоря об этих соединениях, необходимо отметить два существенных обстоятельства:

1) подобные соли, образованные лимонной, щавелевой и некоторыми другими кислотами, под действием солнечного света подвергаются фотохимическому восстановлению — реакции, при которой  $Fe^{3+}$  переходит в  $Fe^{2+}$ , имеющее значительно меньшую устойчивость комплексов с органическими кислотами;

2)  $Fe^{3+}$  в силу особенностей строения своего иона, даже в том случае, когда этот ион играет роль центрального атома комплексного аниона, способен каталитически воздействовать на ускорение окисления органических аддендов.

Железо-органические комплексы окисляются кислородом воздуха и рыхие пленки гидроокиси железа на поверхности застойных болотных вод являются иллюстрацией этого процесса.

По И. Н. Антипову-Каратаеву (1937), взаимная коагуляция зольей  $Fe(OH)_3$  и противоположно заряженных зольей гуматов происходит только в узком интервале  $pH$  5,5—7,5. При  $pH < 5,5$ , как это было сказано выше, наблюдается отчетливая пептизация гидроокиси железа. Пептизация имеет место также и в щелочных растворах гуматов натрия.

В отличие от железа марганец химически переносится бикарбонатными растворами только в виде иона  $Mn^{2+}$ .

Присутствие железа в зоне гипергенеза в двух степенях окисления в зависимости от окислительно-восстановительной обстановки позволило

Л. В. Пустовалову (1933) выделить следующие морские геохимические фации для железа (сверху вниз).

1. Окислительная фация (избыток  $O_2$ ):

а) полное или почти полное окисление органического вещества;

б) граница между окислительной и восстановительной (по отношению к  $Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$ ) средой проходит глубоко в осадке;

в) накопление  $Fe_2O_3 \cdot n H_2O$ ,  $MnO_2$  и в небольших количествах  $V_2O_5$  и  $As_2O_5$ ;

2. Глауконитовая фация (некоторый избыток  $O_2$ ):

а) недостаток органического вещества, которое все же оказывает еще заметное химическое действие и играет известную роль в процессе восстановления;

б) постоянная борьба окислительной и восстановительной среды, так как граница между ними проходит в самых верхних сантиметрах осадка;

в) накопление в осадках минералов с переменным содержанием  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  (глауконит), адсорбция K, Li, Rb.

3. Шамозитовая фация (отсутствие избытка  $O_2$  и  $CO_2$ ):

а) органическое вещество является химически активным, но большого избытка его в осадке нет;

б) усиливается химическая роль свободной кремневой кислоты в связи с тем, что среда менее щелочная, чем в первых двух случаях;

в) граница окислительной и восстановительной среды совпадает с поверхностью осадка (?);

г) накопление гидросиликатов железа (шамозит, тюрингит).

4. Сидеритовая фация (главный реагент  $CO_2$ ):

а) обилие органического вещества, окисляясь, создает избыток  $CO_2$  и

определяет восстановительный характер среды;

б) избыток  $CO_2$  повышает растворимость карбонатов, в частности Ca и Mg;

в) слабая, но повсеместная и обязательная зараженность сероводородом;

г) среда анаэробная;

д) граница окислительной и восстановительной среды проходит над осадком, но близко от него.

5. «Сероводородная» фация (главный реагент  $H_2S$ ):

а) присутствие значительного количества органического вещества;

б) восстановление  $CaSO_4$  до  $CaS$ , который осаждает железо в виде сульфидов; это же делают и  $HS^-$  ионы;

в) повышенная растворимость карбонатов;

г) резко анаэробная среда;

д) граница окислительной и восстановительной среды проходит высоко над осадком.

Нетрудно заметить, что расположение этих фаций сверху вниз соответствует отложениям во все более глубоких частях морского бассейна, т. е. отвечает степени удаления от берега. Смена лимонитовой фации глауконитовой и еще далее — сидеритовой отвечает последовательности фаций по мере углубления и удаления от суши.

По Н. М. Страхову (1941), железорудные накопления прибрежных частей моря и шельфа делятся на четыре группы.

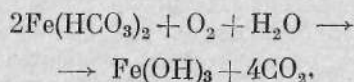
1. Паралические («приморские») сидериты карбонового возраста Англии, Вестфалии, Силезии и Пеннсилваннии (Аппалачи).

2. Лагунные гидрогетиты (хонерские руды мелового возраста).

3. Гематито-шамозито-сидеритовые руды верхней части шельфа.

4. Сидериты нижней части шельфа. В глубоких частях Черного моря, где существует сероводородное заражение, реализуется и сероводородная фация, происходит образование пирита.

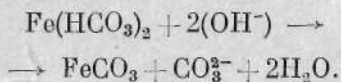
Выпадение гидроокиси железа в мелководной прибрежной части обусловлено рядом причин. В зоне морского прилива осуществляется усиленная аэрация, способствующая окислению принесенного речными водами  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  по реакции:



и гуматного железа до гидроокиси, которая вместе с принесенными реакциями солями гидроокиси железа коагулируется богатой солями морской водой, способствуя тем самым осаждению гидроокиси железа недалеко от берега. Дальше от берега гидроокиси железа засоряются глинистым материалом.

Сохранению  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  способствует низкая температура морской воды, при которой растворимость  $\text{CO}_2$  возрастает, стабилизируя  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ .

Устойчивости  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  в области устьев рек способствует и повышенное количество органического вещества, не окислившегося в условиях холодного климата и выносимого реками в море, а также дождевые течения. В условиях слабощелочной среды морской воды осуществляется реакция:



Сидеритовые отложения (по Л. Б. Рухину) встречаются в виде сплошных голубовато-серых мелкозернистых масс, образуют слои, ливзы

и конкреции среди глинистых и кремнистых отложений. В них темного сульфидов железа, шамозита, карбонатов кальция и магния, фосфата и глинистого материала.

Первично-осадочные сидериты сохранились в докембрийских отложениях, где они могли образовываться при существовании почти бескислородной атмосферы докембрия, богатой углекислотой, еще не израсходованной процессами фотосинтеза. Более поздние сидериты — диагенетические или, по Н. М. Страхову, образовавшиеся в нижней части шельфа.

Осаждение сидерита может происходить, если произведение активностей превысит  $a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} = 10^{-10.68}$ . В слабокислых растворах, насыщенных  $\text{CO}_2$ , сидерит может осаждаться при значениях pH 5,1 и выше. Графически поля устойчивости  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и ее гидратов,  $\text{FeCO}_3$  и  $\text{FeS}_2$ , даны на диаграммах (см. рис. 45, 46).

Минералогически железорудные отложения существенно отличаются от алюминиевых тем, что не имеют аналога гиббсита или байерита —  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , а именно  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , традиционно упоминаемого во всех курсах химии, рудных месторождений и для простоты в некоторых реакциях и в этой книге под наименованием «лимонита». Хотя  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  кристаллохимически очень близки, но электронное строение иона  $\text{Fe}^{3+}$  (элемента с дотраивающимися электронными оболочками) обуславливает более интенсивно проявленные поляризационные свойства, которые сказываются на дегидратации  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , так же, как, например, это наблюдается у урана:  $\text{U}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{UO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2$  или еще резче у ртути:  $\text{Hg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$ .

То, что мы обычно называем лимонитом, это даже не  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,

а гидрогётит, содержащий некоторое количество сорбированной воды.

Ниже приведем природные гидроксиды железа осадочных месторождений.

Гётит  $\alpha$   $\text{FeO}(\text{OH})$  — ромбической сингонии иногда волокнистый или лучистый, изоструктурен с диаспородом. Состав теоретический  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  89,86%;  $\text{H}_2\text{O}$  10,14%.

Гидрогётит имеет тот же состав, что и гётит, но содержит некоторое избыточное количество сорбированной воды ( $\text{H}_2\text{O}$  11—12%).

Гётит и гидрогётит слагают основную массу бурых железняков или лимонитов.

Лепидокрокит  $\gamma$   $\text{FeO}(\text{OH})$  — ромбический минерал, в отличие от гётита образует таблитчатые кристаллы; изоструктурен с бемитом  $\text{AlO}(\text{OH})$ , часто ассоциирует с гётитом, гидрогётитом в бурых железняках и бокситах. Значительно более редок, чем гётит.

Физико-химические параметры, при которых совершается полиморфное превращение  $\alpha$   $\text{FeO}(\text{OH}) \rightleftharpoons \gamma$   $\text{FeO}(\text{OH})$ , не изучены, хотя некоторые исследования в этом направлении были проведены Е. И. Соколовой.

Акаганеит  $\beta$   $\text{FeO}(\text{OH})$  — тетрагональный сингонит; очень редок (обнаружен только в 1962 г.). Ассоциирует с гётитом и гематитом.

Гидрогематит  $\alpha$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , несмотря на то что содержит до 8%  $\text{H}_2\text{O}$ , обладает структурой гематита ( $\gamma$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , имеет структуру маггемита). Удельный вес гидрогематита 4,4—4,8 — ниже, чем у обычного гематита (5,26), отражательная способность также ниже таковой гематита.

Главная масса железа земной коры, находящегося в концентрированном виде (в рудах), представлена его

экзогенными (а не эндогенными) соединениями. Н. М. Страхов объясняет это тем, что помимо железа выветрившихся горных пород, участвующего в гипергенной миграции, в осадочных месторождениях заключены большие массы железа из эродированных месторождений гипогенного происхождения.

Н. М. Страховым очень четко намечены геологические эпохи осадочного накопления железа.

Железорудные эпохи в истории Земли, по Н. М. Страхову (1947), начинаются с архея и альгонка. Запасы этих сильно метаморфизованных руд, превращенных в железистые кварциты, невероятно велики.

Следующая железорудная эпоха нижнекембрийская — оолитовые руды гематито-шамозито-сидеритового состава и джеспиллиты. Затем отмечались нижнеордовикские — оолитовые морские гематит-шамозито-сидеритовые руды. После перерыва, обусловленного таконийским орогenezом, в нижнем силуре (ландверийский век) образуются большие запасы морских оолитовых гематит-шамозитовых руд. Железонакопление снова резко увеличилось в верхнекарбонную эпоху (прибрежно-морские болотные сидериты в виде конкреций в тесной связи с угольными пластами).

Новое резкое возрастание рудоотложения железа произошло в юре (лейас и доггер) — оолиты бурых железняков. Меловой период характеризуется ослабленным накоплением железа. В кайнозое отмечены палеогеновые (эоценовые), гидрогётит-шамозитовые руды, гидрогётит-лептохлоритовые руды. Наконец, в конце палеогена в плиоцене существовала большая железорудная эпоха, завершающаяся современным отложением озерно-болотных руд. Мик-



розэлементы осадочных бурых железняков: V (в виде  $V_2O_5$ ) в низких концентрациях — сорбированном состоянии, в более высоких концентрациях может присутствовать в виде тонкораспыленного в буром железняке ферванита  $4FeVO_4 \cdot 5H_2O$ .

Далее  $As_2O_5$  по своей концентрации часто превосходит содержание  $P_2O_5$ , последнее более характерное для бокситов, где образуются фосфаты Al. В бурых железняках, кроме виванита  $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ , продуктов его окисления и, возможно, штрэнгита  $FePO_4 \cdot 2H_2O$ , присутствует фосфат кальция. В бурых железняках иногда наблюдается повышенное содержание бора, а из других микроэлементов в микроколичествах, но все же превышающих кларк, иногда присутствуют кобальт, никель, молибден, скандий, ниций, в отдельных случаях уран, реже торий.

Используя удачно предложенное А. И. Перельманом (1968) понятие «геохимических барьеров» как зон гипергенеза, где на коротком расстоянии резко уменьшается миграция химических элементов, можно сказать, что в отношении мышьяка, ванадия, фосфора, молибдена, бора, бурые железняки являются химически сорбционными «геохимическим барьером». Сохранение и разделение железа и марганца определяется следующими условиями.

1. Изоморфизм между  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  в осадочных образованиях наблюдается в олигонитах  $(Mn, Fe)CO_3$ , хотя чаще встречаются случаи железосодержащих родохрозитов  $MnCO_3$  и марганцовистых сидеритов. Произведения активностей их очень близки:

$$\text{для } a_{Fe^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} = 10^{-10,68}, \text{ а } a_{Mn^{2+}} \times \\ \times a_{CO_3^{2-}} = 10^{-10,06}.$$

2. Если  $MnO_2 \cdot nH_2O$  в виде золя несет только отрицательный заряд, то  $FeO(OH)$  может нести и положительный (если на поверхности коллоидной частицы преобладают  $Fe^{3+}$ -ионы), и отрицательный (если преобладают OH-ионы или если коллоидная частица гидроокиси сорбировала из раствора анионы типа  $SiO_3^{2-}$  или  $SiO_4^{4-}$ ). При одноименных зарядах частиц марганец и железо стремятся разделиться, при разноименных — они взаимно друг друга осаждают, получается бурый железняк, содержащий до 10—18% и более  $MnO_2$  (по выражению полевых геологов такие руды носят рабочее название «железо-марганцовые окислы»). Такая смесь часто является хорошим сорбентом для ряда редких элементов.

3. Окислительно-восстановительный потенциал как в кислой, так и в щелочной среде для железа ниже, чем для марганца, поэтому, легче окисляясь, железо «уходит» от неокислившегося еще марганца. Более того, как было сказано выше,  $Mn^{2+}$  может окислиться до  $MnO_2$  только в щелочной среде, тогда как окисление  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  может происходить как в щелочной, так и в кислой.

Пластовые залежи марганцевых руд среди осадочных пород морского происхождения, согласно А. Г. Бетехтину (1946), имеют наибольшее значение. Они представляют собой отложения мелководного моря (более удаленные от берега, чем бокситы и бурые железняки, ассоциирующие с хемогенными и органогенными кремнистыми осадками). Ближе к берегу преобладают оолитовые руды верхней части шельфа, представленные пиролюзитом и псиломеланом. Черные руды ( $Mn^{4+}$ ) по мере удаления от берега сменяются марганитовыми рудами ( $Mn^{3+}$ ) и еще

далее, по мере убывания окислительной среды, образуются карбонатные руды ( $Mn^{2+}$ ), родохрозит  $MnCO_3$ , манганокальцит  $(Mn, Ca)CO_3$ , иногда олигонит  $(Mn, Fe)CO_3$ , связанные по Н. М. Страхову, с карбонатными и кремнисто-карбонатными осадками в песчано-глинистых фациях нижней части шельфа.

По В. П. Ренгартену (1944), осадочные палеогеновые породы, вмещающие марганцовое оруденение, по мере удаления от берега образуют следующие фации:

- 1) конгломераты и пески;
- 2) песчанистые глины с окисными марганцовыми рудами, встречается глауконит;
- 3) трепеловидные, слегка песчанистые глины с карбонатными марганцовыми рудами, встречается глауконит;
- 4) тонкозернистые глины и диатомиты с прослоями марганцовистых сидеритов.

В карбонатных марганцовых рудах увеличивается содержание  $P_2O_5$  (за

счет сидерита), появляются в небольшом количестве сульфиды железа: пирит, марказит. Помимо этого, на дне океана на больших глубинах 4,5—5,5 км отлагается из морской воды тонкодисперсный иловатый осадок  $MnO_2$ , сорбирующий медь, никель, кобальт. Для марганцовых руд характерны литий, кобальт, барий, вольфрам, иногда таллий, торий (в небольших накоплениях), серебро и кадмий.

А. В. Исаева (1967) в табл. 46 приводит анализы средней пробы конкреций и наружного слоя.

Наиболее крупные месторождения марганцовых руд относятся к палеогену. Марганцеворудных эпох в истории Земли было значительно меньше, чем железорудных.

#### 4. ГЕОХИМИЯ ФОСФАТНЫХ ПОРОД

Фация фосфатных пород в диаграмме последовательности отложения В. М. Гольдшмидта отсутствует, но она занимает определенное место между оксидатами ( $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$  и  $MnO_2$ ) и карбонатами ( $CaCO_3$ ,  $CaMg(CO_3)_2$ ). Эта фация располагается еще дальше от берега, чем фация окислов железа и марганца, находясь в железорудном профиле в пределах глауконито-сидеритовой фации.

Глауконит в последнее время хотя и найден в наземных образованиях, но по-настоящему является типичным «морским» образованием в нейтральной или слабощелочной среде и в несколько более восстановительных условиях, чем те, в которых образуется лимонит (точнее, гидрогётит и гётит). Глубина образования глауконита 200—300 м от поверхности воды (по другим авторам — еще меньше), т. е. он образуется на сравнительно небольших глуби-

Т а б л и ц а 46  
СОСТАВ МАРГАНЦОВЫХ КОНКРЕЦИЙ  
И НАРУЖНОГО СЛОЯ  
(МАРГАНЕЦ ПЕРЕСЧИТАН НА  $MnO$ )

Компоненты	Содержание, %	
	в конкрециях	в наружном слое
$SiO_2$	12,85	9,32
$Fe_2O_3$	6,44	16,91
$MnO$	37,92	28,52
$O_2$ акт.	8,26	6,33
$NiO$	1,80	0,89
$CoO$	0,060	0,42
$CuO$	1,71	0,36
$V_2O_5$	0,061	0,084
$MbO_3$	0,076	0,040
$WO_3$	0,0033	0,015
$P_2O_5$	0,27	0,55
$S_{орг}$	0,06	0,07
$BaO$	0,20	0,13

нах в условиях медленной седиментации при слабом движении воды и нормальной солености. В свое время Гумбелем высказывалась мысль, что глауконит является продуктом своеобразного подводного выветривания — гальмиролиза. Отмечаются случаи замещения биотита глаукопитом, хотя в то же время А. Гаддинг (1932 г.) подчеркивает, что глауконит никогда не наблюдался в эпитгенетических, а только в сингенетических образованиях. Глауконит известен в песчаниках, алевролитах и реже в известняках. Так как известняки (хемогенные) образуются в результате удаления  $\text{CO}_2$  и разрушения  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  в теплой воде, высказывается мысль, что глауконит образовывался из холодной морской воды (по Д. В. Наливкину), при встрече холодных и теплых течений, где происходит массовая гибель организмов, создаются необходимые восстановительные условия (разлагающееся органическое вещество) для образования глаукопита, а скелеты организмов поставляют необходимый фосфор для образования органических фосфоритов, часто ассоциирующих с глаукопитом.

Глаукопит встречается в более глубоководных фациях марганцевых руд, несколько предшествует и частично сопровождает фосфориты, причем сопровождает фосфориты платформенные, но не геосинклинальные.

Химический состав глаукопита резко перемешанный, что является предметом многочисленных научных статей и дискуссий, но для него характерно: присутствие наряду с  $\text{Fe}^{3+}$  значительного количества  $\text{Fe}^{2+}$  и калия, иногда также рубидия и лития; высокая ионно-обменная способность, цеолитный характер воды, листоватая структура, отражающаяся в его химической формуле

$$\text{K} <_1 (\text{Al}, \text{Fe})_2 [\text{Al Si}_3 \text{O}_{10}] (\text{OH})_2 \times n \text{H}_2\text{O}$$
 или в более подробном виде

$$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1,2-2} (\text{Fe}^{3+}, \text{AlFe}^{2+} \text{Mg})_4 \times [\text{Si}_7 \text{AlO}_{20}] (\text{OH})_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}.$$

Известны частые случаи нахождения глауконитовых песчаников в породах мелового возраста, а также в породах и палеогенового возраста. В Эстонии автор наблюдал глауконитсодержащие породы ордовикского возраста. В парагенезисе с глаукопитом обычно никогда не встречается шамозит.

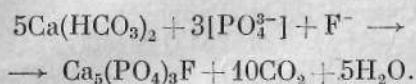
К глаукопитам непосредственно примыкают фосфориты, иногда частично уходя в сидеритовую фацию. Фосфориты изучали Б. М. Гиммельфарб, А. В. Казаков, Г. И. Бушинский, Н. С. Шатский, А. Д. Архангельский, Н. М. Страхов (и др). Очень обстоятельно рассмотрены фосфориты Л. Б. Рухиным (1953).

Л. Б. Рухин и А. В. Казаков указывают следующий минеральный состав фосфоритов: фтор-апатит и реже хлор-апатит, гидроксиланатит, курекит  $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4\text{CO}_3\text{F}_2$  и франколит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6[\text{F}_2(\text{OH})_2, \text{CO}_3, \text{O}]$ .

Кроме континентальных процессов фосфоритообразования (выветривание более древних фосфатных пород и инфильтрационный тип фосфоритов), подавляющую роль играют фосфориты морского осадкообразования. Этот процесс протекал в морской воде нормальной солености, так как фосфориты отсутствуют в осадках лагуны или пресных озер, они не образуются и из вод очень сильно повышенной солености, отлагающих гипс и соли.

Большой заслугой А. В. Казакова было проведение физико-химических экспериментов, доказавших хемогенное происхождение фосфоритов. Ис-

точником фосфата являются отмершие организмы и донные осадки. В холодных богатых углекислотой и бикарбонатами водах больших глубин осаждеция фосфорита (в основном  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) не происходит, так же, как не происходит и на небольших глубинах, где  $\text{PO}_4^{3-}$  морской воды энергично расходуется фитопланктоном. На глубинах 100—200 м, где давление понижается и повышается температура, происходит частичное разложение бикарбоната кальция и реакция с анионами  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{F}^-$



Таким образом, давление  $\text{CO}_2$  препятствует пересыщению воды фосфатом. Роль хемогенных процессов подтверждается бедностью фосфоритов фауной и их положением в фаціальном профиле, их нет в замкнутых бассейнах с сероводородным заражением.

Согласно Н. М. Страхову, отложению фосфоритов не только гумидных, но и аридных зон благоприятствует замедленное осадконакопление и начало нового цикла трансгрессии моря, т. е. фосфориты приурочены к перерывам в нормальном осадочном цикле. Для фосфоритообразования характерна ярко выраженная периодичность. Фосфориты встречаются в отложениях почти всех геологических периодов — от протерозоя до плиоцена, но особенно характерны средний кембрий, нижний силур, верхний карбон и нижняя пермь, триас, верхняя юра, нижний мел и третичные. Размеры месторождения увеличиваются от более древних к более молодым отложениям.

Платформенные фосфориты обычно

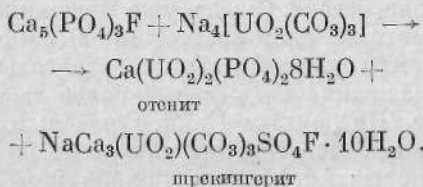
залегают в глинисто-песчаных, реже карбонатных породах. В них часто встречается глаукозит. Фосфатизация наступает непосредственно после трансгрессии, фосфориты образуют желваки, конкреции, но встречаются и платформенные пластовые фосфориты.

Геосинклинальные фосфориты чаще залегают в кремнисто-карбонатных породах, глаукозит в них не встречается. Фосфатизация наступает через некоторое время после начала трансгрессии (когда уже отложился заметный слой известняков). Фосфориты преимущественно пластовые, содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в них более высокое. По данным Б. М. Гиммельфарба, имеются геосинклинальные желваковые фосфориты нижней юры и верхнего мела.

Иногда наблюдается замещение фосфоритом вмещающих известняков, этому способствует удаляющаяся из воды  $\text{CO}_2$ . С фосфоритами, образовавшимися в присутствии органического вещества, не в очень сильно восстановительной среде, образуется сидерит. Он выделяется раньше фосфата кальция, который цементирует сидерит, но иногда вторичный сидерит цементирует трещинки в фосфорите (Казаков, Тихомирова, Плотникова, 1957).

Доломит, как и железисто-кремнистый цемент, характерен для более древних фосфоритов. В более молодых встречаются кальцит и коллоидные разности  $\text{SiO}_2$ . Отрицательным поисковым признаком для фосфоритов, по А. В. Казакову, является осадочный флюорит — ратовкит  $\text{CaF}_2$ , так как фосфат кальция с  $\text{CaF}_2$  образует апатит. В то же время гидроксил-apatит в фосфоритах почти не образуется, потому что в морской воде достаточно много  $\text{F}^-$ -ионов.

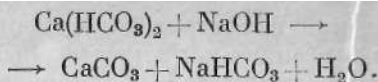
Обогащенные органическим веществом фосфориты бывают окрашены в темный цвет и содержат повышенные количества урана, как сорбируемого органическим веществом, так и восстановленного до урановой черни  $UO_2 \cdot nUO_3$ . При благоприятных условиях  $U^{4+}$  с  $PO_4^{3-}$  фосфорита может образовать очень трудно растворимый фосфат  $U_3^{4+}(PO_4)_4$ , но и сам по себе фосфорит с обогащенными  $UO_2^{2+}$  растворами может образовывать тонкие корки отенита:



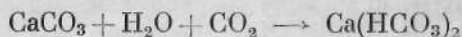
Из других характерных для фосфоритов микроэлементов должны быть указаны Sr, V, Cr, Pb, Cu, Zn, (Ag), Ni, Co, Zr, Mo, TR, Be, Sc в концентрациях 0,0001—0,1%. Состав фосфоритов в значительной степени зависит от металлогении района.

## 5. ГЕОХИМИЯ КАРБОНАТОВ

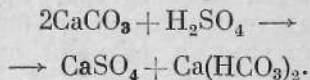
По В. М. Гольдшмидту в схеме последовательности образования хемогенных осадков вслед за оксидами следуют карбонаты кальция и магния. Если гидролизаты в основе предполагают гидролиз нейтрализующегося кислого раствора, а двухвалентное железо в природных условиях может окисляться и в кислой, и в щелочной среде, то образование  $MnO_2$  (а в более глубоких частях бассейна  $MnCO_3$ ) уже требует нейтральной или слабощелочной среды. Что же касается реакции образования карбонатов кальция и магния, то их осаждение требует слабощелочной среды:



Присутствие же  $CO_2$  (не говоря о более сильных кислотах) приводит к растворению карбонатов кальция и магния и образованию легко растворимых бикарбонатов:



или



Следуя Р. М. Гаррелсу, в системе  $CO_2-H_2O$  для  $25^\circ C$  между давлением  $CO_2(P_{CO_2})$  и активностью угольной кислоты в растворе  $a_{HCO_3^-}$  существует равновесие, выражаемое отношением:

$$\frac{P_{CO_2}}{a_{H_2CO_3}} = 10^{+1,47} = 29,5.$$

Константы диссоциации угольной кислоты равны:

$$K_1 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{H_2CO_3}} = 10^{-6,35} = 4,47 \cdot 10^{-7},$$

$$K_2 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CO_3^{2-}}}{a_{HCO_3^-}} = 10^{-10,329} =$$

$$= 4,69 \cdot 10^{-11}.$$

Из первых двух уравнений при  $P_{CO_2} = 1$ ,

$$a_{HCO_3^-} = \frac{10^{-6,35} \cdot 10^{-1,47}}{a_{H^+}} = \frac{10^{-7,82}}{a_{H^+}}.$$

Р. М. Гаррелс приводит также значения изменения констант в зависимости от температуры, что очень важно для понимания реальных природных процессов (табл. 47).

Насыщенный раствор  $CaCO_3$  (произведение растворимости  $4,8 \cdot 10^{-9}$  при  $K_{2H_2CO_3} = 6 \cdot 10^{-11}$ ) в воде, ли-

Да, стивк-с...

шенной  $\text{CO}_2$ , имеет рН 10,03 (расчетная величина), а  $\text{MgCO}_3$  (произведение растворимости  $10^{-7}$ ) дает для насыщенного раствора рН 10,86. Измеренная нами реальная величина насыщенного раствора  $\text{CaCO}_3$  в дистиллированной воде, не освобожденной от  $\text{CO}_2$ , была 8,35, а Б. Мейсон для насыщенного раствора  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  дает рН 6,4. Это выше тех минимальных значений рН, при которых, по Р. М. Гаррелсу, начинается выпадение карбонатов из воды, насыщенной  $\text{CO}_2$ : арагонит 6,08; кальцит 6,02; виверит 5,93; стронцианит 5,73; доломит 5,70; родохрозит 5,35.

Общее количество  $\text{CaCO}_3$ , сносимого в моря и океаны, по существующим подсчетам достигает почти 560 млн. т в год.

А. Б. Ронов (1964) приводит данные Х. Х. Руби (1951 г.), согласно которым в современной атмосфере, гидросфере и биосфере содержится  $1,5 \cdot 10^{14}$  т  $\text{CO}_2$ , в осадочных же породах погребено  $920 \cdot 10^{14}$  т, т. е. в 600 раз больше.

В протерозойской атмосфере Земли содержание углекислоты было значительно более высоким, чем в современной, потому что в то время еще не было процесса фотосинтеза и, надо полагать, содержание бикарбонатов в воде океана было много выше современного. Вот почему образование известняков начинается с позднего докембрия и продолжается по настоящее время, но, как отмечает Л. Б. Рухин, эпохами наиболее интенсивного образования известняков были силурийская, каменноугольная и верхнемеловая. А. П. Виноградов и А. Б. Ронов отмечают, что наиболее древние карбонаты были наиболее магниезальными, в ходе геологической истории отношение  $\text{Mg} : \text{Ca}$  все время уменьшалось.

*дисциплина*

Таблица 47

КОНСТАНТЫ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ  
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

t °C	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>CO<sub>2</sub></sub>
0	6,577	10,625	8,023	1,12 (при 0,2° C)
5	6,52	10,56	8,09	
10	6,47	10,49	8,15	
15	6,42	10,43	8,22	
20	6,38	10,38	8,28	
25	6,35	10,33	8,34	1,47
30	6,33	10,29	8,39	
40	6,30	10,22	8,52	1,64
50	6,29	10,17	8,63	

Примечание. pK<sub>1</sub>, pK<sub>2</sub>, pK<sub>3</sub> и pK<sub>CO<sub>2</sub></sub> — отрицательные десятичные логарифмы констант равновесия —  $\log K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ ;  $-\log K_{\text{HCO}_3^-}$ ;  $-\log K_{\text{CaCO}_3}$  и  $\log K_{\text{CO}_2}$ .

В зависимости от тектонической обстановки меняются условия образования и характер известняков. Так, Л. Б. Рухин указывает, что в платформенных условиях образовывались преимущественно морские светлоокрашенные известняки, отличающиеся низким содержанием органических примесей (уголь, битумы и т. д.) и часто подвергающиеся доломитизации, тогда как в геосинклинальных областях известняки содержат заметную примесь терригенного материала (глинистых и других частиц) и органических веществ.

Геосинклинальные карбонатные формации характеризуются большой мощностью (сотни до первых тысяч метров) и часто залегают совместно с глинистыми, а иногда и кремнистыми формациями.

Карбонатные породы иногда ассоциируют с угленосными, а также красноцветными и соленосными формациями. По классификации

*100 при 20°C*

С. С. Виноградова различают известняки:

1. Образовавшиеся в условиях глубокого моря (батинальная зона, глубина более 200 м) из глубоководного, преимущественно органического известкового ила, из химически осажденного  $\text{CaCO}_3$  и тонкоотмученного обломочного материала.
2. Образовавшиеся в условиях мелкого моря (перитовая зона, глубина менее 200 м). В открытом море не содержат терригенного материала и содержат его, если известняки образовались в заливах и лагунах (обломочные известняки, известняковые конгломераты, хемогенные, органогенные). Это самые мощные толщи известняков химического происхождения.
3. Континентального происхождения: образовавшиеся в озерах и болотах в условиях умеренного и холодного влажного климата, органического и неорганического происхождения и образовавшиеся в результате жизнедеятельности организмов и химического осаждения (выпаривания)  $\text{CaCO}_3$  на дне озер в областях пустынь с сухим жарким климатом.

Диагенетические процессы в известняках несложны и представляют собой явление перекристаллизации  $\text{CaCO}_3$  и его локального переосаждения, взаимодействие с окружающей средой и с посторонним материалом, захороненным в известняке, частичную доломитизацию и цементацию осадка.

Назовем важнейшие процессы образования карбонатных пород.

1. Биогенная концентрация: образование известковых раковин, известковых водорослей, коралловых рифов (площадь которых во всем мире

около 10 млн. км<sup>2</sup>), фораминифер и т. д.;

2. Хемогенное осаждение  $\text{CaCO}_3$ , в основе которого лежит обратимая реакция разложения легкорастворимого бикарбоната кальция. Растворимость  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  в воде, насыщенной  $\text{CO}_2$ , при атмосферном давлении  $1,17 \cdot 10^{-3}$  моль/л при 15°, а более труднорастворимого  $\text{CaCO}_3$  при 25° С  $8,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л;

3. Механическое отложение  $\text{CaCO}_3$ , образовавшееся в условиях аридного щелочного выветривания, где щелочная среда, поглощая из воздуха  $\text{CO}_2$ , обусловила образование  $\text{CO}_3^{2-}$ -иона, связывающего Са;

4. Метасоматическое замещение (например, гипса) под действием растворов, содержащих щелочные карбонаты:



Не рассматривая трудный для схематического изображения биохимический способ осаждения  $\text{CaCO}_3$ , остановимся на наиболее интересующем нас способе химического осаждения. В основе его лежит обратимая реакция разложения бикарбоната с выпадением  $\text{CaCO}_3$  и выделением  $\text{CO}_2$  и воды.

Эта реакция протекает вправо:

а) при повышении температуры, и соответственно, при уменьшении растворимости в воде  $\text{CO}_2$ , которая необходима для поддержания существования бикарбонатного иона;

б) при понижении давления (для насыщенных растворов  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  даже барометрического), а особенно когда в результате циркуляции морская вода, насыщенная углекислотой на больших глубинах, где существуют повышенные давления, поднимается к поверхности;

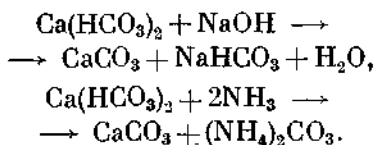
в) в результате движения воды: она легче выделяет растворенную

СО<sub>2</sub>, подобно тому как при взбалтывании стакана с газированной водой происходит усиленное выделение пузырьков СО<sub>2</sub>;

г) при повышении солености воды содержание растворенной в воде углекислоты также уменьшается, но в то же время хлориды, например, способны несколько увеличивать растворимость СаСО<sub>3</sub>;

д) в озерах, замкнутых водоемах и т. д. при испарении воды происходит пересыщение Са(НСО<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и его разложение по вышеприведенной схеме с выпадением СаСО<sub>3</sub>;

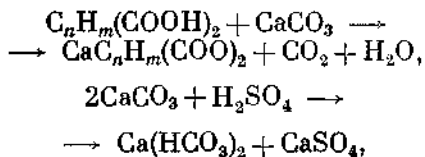
е) разложение бикарбоната кальция с образованием карбоната может также происходить при ошелачивании раствора, как за счет притока вод повышенной щелочности, омывающих горные породы, выветривающиеся в аридных условиях, так и за счет аммиака, образующегося при разложении белковых веществ отмерших организмов:



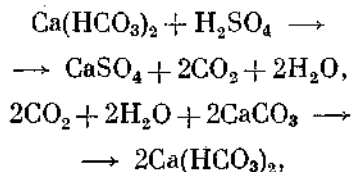
Препятствуют осаждению:

а) повышение в воде содержания СО<sub>2</sub> с понижением температуры или с повышением давления на больших глубинах;

б) за счет притока вод, содержащих почвенные кислоты с водосборных территорий с гумидным типом выветривания или из районов с выветривающимися колчеданными месторождениями:



причем выделяющаяся при этом СО<sub>2</sub> способствует дальнейшему растворению СаСО<sub>3</sub>. Также действуют воды, содержащие свободные минеральные кислоты:



т. е. одна «молекула» серной кислоты, разрушив одну «молекулу» бикарбоната кальция, за счет выделившихся при этом двух молекул СО<sub>2</sub> приводит к образованию в растворе двух «молекул» бикарбоната кальция.

Известняки отлагаются в морях (преимущественно теплых, мелководных — неритовая зона отложения, с медленно опускающимся дном), лагунах, озерах и реках, а в аридных условиях выветривания корки карбоната кальция покрывают богатые кальцием выветривающиеся горные породы.

При сносе материала с платформ образуются достаточно чистые известняки, при сносе же с геосинклинальных областей вместе с большим количеством обломочного материала образуются глинистые известняки, мергели или кремнистые известняки.

Минеральный состав известняков несложен. В первую очередь резко преобладают все модификации СаСО<sub>3</sub> (кальцит, реже арагонит, фатерит и т. д.), доломит, халцедон и кварц, глинистые минералы, сингенетические пирит и марказит, органические соединения, глауконит.

Из эпигенетических должны быть названы: сидерит, конкреции фосфорита, ангидрит, гипс, барит, целестин, самородная сера и ратовкит (осадочный флюорит).



Из этих минералов, естественно, наибольший интерес представляют собой кальцит, арагонит и доломит. Соотношения между кальцитом и арагонитом были изучены еще в 1916 г. Джонсоном, Мервином и Вильямсоном, показавшими, что арагонит (в частности при нагревании, как это обнаружил еще в 1827 г. Гайдингер) монотропно превращается в кальцит. Присутствие изоморфной примеси стронция (до 3,87 вес % SrO), который подобно арагониту образует карбонат ромбической сингонии, в известной степени стабилизирует арагонит, точно так же как и давление в 8—9 кбар, что объясняется большей плотностью арагонита (2,947 г/см<sup>3</sup>), чем кальцита (2,710 г/см<sup>3</sup>). Арагонит образуется из более щелочных растворов, чем кальцит, и более растворим в воде.

Имеются цифры сравнительной растворимости кальцита и арагонита (в г), отнесенных к 100 кг раствора:

	25° С	50° С	75° С
Кальцит . . . . .	1.433	1.504	1.779
Арагонит . . . . .	1.528	1.617	1.902

Изоморфные примеси кальцита и арагонита существенно различны. Если в некоторых кальцитах в качестве второстепенных примесей присутствуют Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, реже Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, то в арагонитах в количестве до первых процентов

присутствуют Sr<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup> и в несколько меньших количествах барий.

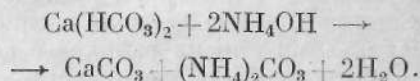
Доломит CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> имеет плотность 2,85, значительно менее реакционно способен, чем кальцит (на чем основывается диагностика кальцита и доломита травлением FeCl<sub>3</sub>, раствор которого на доломит не действует).

Под действием воды, насыщенной CO<sub>2</sub>, как показала О. К. Янатьева (1954), доломит до 70° С растворяется конгруэнтно. В табл. 48 приведены растворимости при P<sub>CO<sub>2</sub></sub> равной 1 атм для доломита, кальцита и магнезита (ммоли (НСО<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в 1000 г раствора).

Соответственно эпигенетическими процессами в известняках являются: доломитизация, окремнение, реже ангидритизация, частично фосфатизация и оруденение — замещение бурым железняком или метасоматическими сульфидами свинца и цинка.

Говоря об эпигенетических процессах, нельзя не отметить неожиданной роли окислительно-восстановительных процессов, косвенно влияющих на осаждение или растворение известняков.

Восстановительная обстановка, в которой среди продуктов разложения органического вещества развивается NH<sub>3</sub>, способствует осаждению CaCO<sub>3</sub>, если в омывающих известняк водах присутствовал бикарбонат кальция:



Повышенная соленость, связанная с поднятием дна бассейна и его усыханием, понижает растворимость в воде CO<sub>2</sub>, что способствует разложению бикарбоната и осаждению CaCO<sub>3</sub>.

Т а б л и ц а 48  
РАСТВОРИМОСТЬ КАРБОНАТОВ  
КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ ПО О. К. ЯНАТЬЕВОЙ

Температура, °С	Доломит	Кальцит	Магнезит
0	10,74	15,08	22,52
25	6,49	9,0	16,50
55	6,08	6,09	15,59
70	4,58	3,45	—

В окислительной же среде некоторое количество органического вещества, находящегося в известняке, окисляясь, образует  $\text{CO}_2$ , которая, в воде взаимодействуя с  $\text{CaCO}_3$ , образует легкорастворимый бикарбонат.

Присутствующие в некоторых известняках в небольшом количестве дисульфиды железа при окислении образуют  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , которые реагируют с  $\text{CaCO}_3$ , образуя сидерит, относительно легко растворимый гипс и опять-таки бикарбонат.

Дальнейшая эволюция карбонатного процесса приводит к образованию доломитов.

Н. М. Страхов (1945) отмечает, что в современных морских осадках доломита не наблюдается, что обусловлено малой величиной «щелочного резерва» («щелочным резервом» называется концентрация  $\text{HCO}_3^-$ ), обычно от 134 до 152 мг/л при pH от 8,35 (на поверхности) до 7,75 в глубоководных частях морей, т. е. концентрация  $\text{CO}_3^{2-}$ -анионов является недостаточной для осаждения  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ .

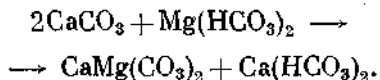
Особенно неблагоприятны условия пресноводных озер северной зоны умеренного и влажного климата, где (по Н. М. Страхову) «щелочной резерв» составляет всего 50—70 мг/л  $\text{HCO}_3^-$  и ниже, а поступление гуминовых кислот, приносимых поверхностными водами, понижает величину pH нередко до 5,8—5,1.

Иная обстановка была в пермский период, для которого (в частности в кунгурском ярусе) доломиты очень характерны. Образованию доломитов способствовали следующие факторы (Наливкин, 1933): тропический климат, сильное испарение и повышенная соленость вод, мелководность пермских бассейнов, повышение щелочности, в связи с тем что воды сухих тропических районов,

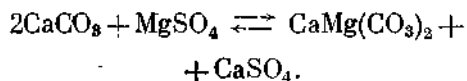
впадающие в моря, почти не содержат гуминовых кислот. Согласно Н. М. Страхову (1945), в результате усиленного испарения и повышения концентрации солей сначала выпадает  $\text{CaCO}_3$ , что вызывает относительное накопление  $\text{MgCO}_3$ . Происходящее бактериальным путем восстановление сульфатов при повышении солености способствует увеличению «щелочного резерва» (т. е.  $\text{HCO}_3^-$ ) и возрастанию щелочности, что при достаточной концентрации магния создает благоприятные условия для образования первичных осадочных доломитов. Согласно С. Г. Вишнякову (1951), все существующие доломиты подразделяются на: 1) протогенные (первичные, хемогенные); 2) диагенные; 3) эпигенные.

Каждый из этих генетических типов характеризуется рядом свойственных ему признаков.

Диагенные доломиты образуются в результате взаимодействия свежеосажденного  $\text{CaCO}_3$  с солями магния, которые в присутствии окисляющегося органического вещества, дающего  $\text{CO}_2$ , переходят в  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  и реагируют с  $\text{CaCO}_3$ :



Наконец, эпигенные доломиты образуются по реакции Гайдингера:



Эта реакция, широко распространенная в природе, объясняет частый парагенезис доломитов с гипсом.

В полном согласии с данными А. П. Виноградова и А. Б. Ронова Н. М. Страхов (1963), отмечая отсутствие доломитообразования в сов-

ременных морях, указывает, что в третичное время морское доломитообразование осуществлялось только в некоторых лагунах.

В мезозое исчезают пелагические доломиты и сокращается количество доломитов краевых частей морей, и только в палеозое доломитообразование осуществляется в широких масштабах. Среди морских доломитов различаются два типа: пластовые и метасоматические.

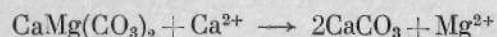
По Н. М. Страхову (1963), фациальные типы доломитов палеозоя представлены:

а) типом центральных областей эпиконтинентальных морей;

б) типом доломитов краевых участков морей — опресняющиеся и осоложняющиеся лагуны краевой области моря;

в) озерным типом — из вод содового магний- и кальций-карбонатного состава.

Вторичные процессы в доломитах описаны В. Б. Татарским (1949), Р. Г. Дмитриевой (1951) и др. Процесс обусловлен либо вышеприведенной обратной реакцией Гайдингера (дедоломитизация), либо выносом (эпигенетическим) из доломита магния (соли магния растворимее солей кальция), либо привносом кальция:



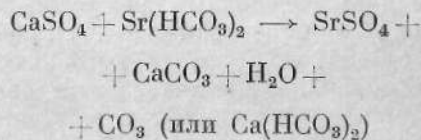
(кальцитизация); причем по Р. Г. Дмитриевой преобладает дедоломитизация.

Доломиты, образовавшиеся в эпохи поднятия дна бассейна и обособления лагун в условиях жаркого климата, бывают гипсоносными или переслаиваются с пластами гипса и ангидрита, содержат прослой целестина  $\text{SrSO}_4$  и включения осадочного флюорита — ратовкита. Тем самым устанавливается связь с гип-

сово-соленосными формациями доломитов, примыкающих к красноцветным формациям.

Целестин в этих породах является продуктом испарения из морской воды, где его содержание сравнительно велико (8 мг/л), т. е. в 80 раз выше, чем в водах рек (Виноградов, 1967), а от привнесенного в океан стронция, его количество, сохранившееся в океанической воде, составляет 4% (по В. М. Гольдшмидту, 1937) или 7,2% (по данным К. Ранкама и Т. Г. Сахама, 1950).

Произведение растворимости  $\text{SrSO}_4$  составляет  $2,8 \cdot 10^{-7}$ , т. е. в 2800 раз больше, чем у сульфата бария, но значительно ниже, чем у гипса  $6,1 \times 10^{-5}$ , поэтому в присутствии гипса бикарбонатные воды, содержащие  $\text{Sr}^{2+}$ , немедленно реагируют:



с образованием диагенетического или эпигенетического целестина, хотя главная его масса относится к продуктам кристаллизации из упаривающегося раствора. Присутствие растворенного в воде  $\text{NaCl}$  повышает растворимость  $\text{SrSO}_4$ .

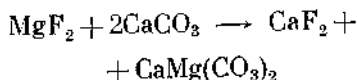
Парагенетическими спутниками целестина, кроме доломита, гипса и ангидрита, являются: флюорит (ратовкит), стронцианит, кальцит, самородная сера, реже бораты, иногда галит и соли калия.

Образование ратовкита  $\text{CaF}_2$  обусловлено содержанием фтора в воде океана 1,3 мг/л. Это выше, чем в водах рек, в 26 раз, но составляет всего 0,3% от привнесенного в морскую воду. Кроме низкой растворимости ратовкита  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л (произведение растворимости  $3,4 \cdot 10^{-11}$

при 18° С), фтор в очень большой степени захватывается выпадающим в осадок фосфоритом (F-апатитом; Казаков, 1938), т. е. в присутствии фосфоритов ратовкит образоваться не может. Этим объясняется относительная редкость ратовкита, образовавшегося при усиленном испарении мелеющего моря (реликтовые бассейны) в условиях жаркого климата, какой был в середине пермского периода на юго-востоке Европейской части СССР, и в нижнеордовикских и нижнесилурийских доломитах и гипсах Сибири. Содержание фтора в водах этих реликтовых бассейнов должно было быть не ниже 10 мг/л, при повышенной солености бассейна.

Ратовкит выделяется в сульфатную стадию минералообразования и предшествует выделению целестина, о чем можно судить по идиоморфным кубикам флюорита, включенным в кристаллы целестина (Батурин, 1938).

При температурах ниже 280° С реакция



всегда протекает вправо, чем объясняется такая редкость в природе магниевго аналога флюорита — тетрагонального селлаита.

Последним представителем щелочноземельных карбонатов в истории эволюции карбонатного осадкообразования и по времени своего выделения является магнезит  $\text{MgCO}_3$ .

Это объясняется более высокой растворимостью магнезита, равной  $3,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л при 25° С (у кальцита она равна  $8 \cdot 10^{-5}$ ), при произведении растворимости  $\text{MgCO}_3 = 1,0 \cdot 10^{-5}$ .

Магнезит, по Н. М. Страхову, выпадает из более щелочных растворов

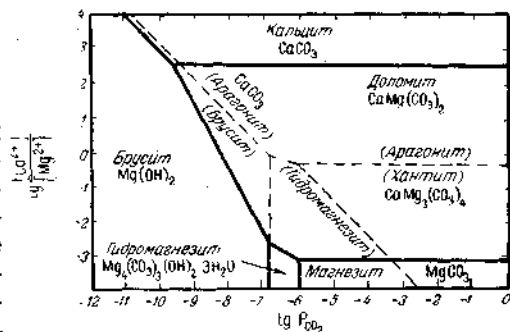


Рис. 47. Соотношения между карбонатами кальция и магния при 25° С и 1 атм общего давления, выраженные в виде функции  $P_{\text{CO}_2}$  (в атм) и  $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Mg}^{2+}]$

Сплошными линиями показаны равновесные соотношения между устойчивыми фазами, штриховыми — равновесные соотношения между метастабильными фазами и между метастабильными и устойчивыми фазами (по данным Корнеллера)

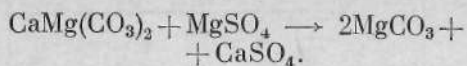
с большим щелочным резервом (рис. 47). Не удивительно поэтому, что магнезит встречается в составе самых ранних выделений содовых озер (Милтон, 1961), где наряду с  $\text{MgCO}_3$  встречается эйтелит  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  (Na — аналог доломита, кристаллизуется в гексагональной сингонии).

В соединении с содой магнезит присутствует и в нортушите  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{NaCl}$ .

Р. М. Гаррелс (1967) приводит диаграмму, на которой в координатах  $\log \frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Mg}^{2+}}$  и  $\log P_{\text{CO}_2}$  околонуено поле образования магнезита, для чего отношение концентраций  $\text{Mg}^{2+} : \text{Ca}^{2+}$  должно быть не менее 1000, а  $\log P_{\text{CO}_2}$  от —6 до 0. При  $P_{\text{CO}_2}$  от —6 до —7 образуется гидромагнезит  $\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , а при еще меньших давлениях (меньше 7) — брусит  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Под действием на доломит растворов, сильно обогащенных  $\text{MgSO}_4$ ,

протекает реакция образования магнезита и ангидрита:



Это объясняет парагенезис магнезита не только с доломитом, но и с ангидритом и гипсом.

## 6. ГЕОХИМИЯ ЭВАПОРИТОВ\*

С началом испарения морской воды, вслед за ничтожным выделением кремнистых, гидроокисных и карбонатных соединений, начинается кристаллизация гипса.

Напомним, что при испарении морской воды  $\text{CaSO}_4$  составляет 3,6% всей суммы солей (77,7% приходится на  $\text{NaCl}$ , 10,9%  $\text{MgCl}_2$  и 4,7%  $\text{MgCl}_2$ ) или в пересчете на  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  4,5%. В связи с этим, по меткому выражению одного из геологов, «гипсовые месторождения приходится рассматривать как неудавшееся месторождение солей», т. е. начавшийся процесс образования галитового месторождения прекратился на стадии кристаллизации гипса в результате изменившихся условий.

Благоприятными условиями для отложения гипса являются жаркий сухой климат, усиленное испарение, поднятие дна бассейнов с отделением от моря лагунами.

В 1 л нормальной океанической воды содержится 35,62 г солей, из них 1,276 г  $\text{CaSO}_4$ . К началу садки гипса его содержание в рассоле составляет 4,90 г, к началу садки галита — только 0,460 г, а к началу садки эпсомита остаются только следы (Валяшко, 1951). В зависи-

\* Автор придерживается общепринятого термина «эвапорит», хотя по аналогии с «гидролизатами», «оксидатами» и т. д. правильное было бы говорить «эвапорат».

мости от концентрации солей и температуры кристаллизации вместо гипса может выделяться безводный сульфат кальция — ангидрит  $\text{CaSO}_4$ . Взаимоотношения между этими минералами показал на диаграмме в своей работе Э. Позняк (1940).

В уже сформировавшихся породах ангидритового состава под действием воды может происходить гидратация ангидрита с превращением его в гипс, что сопровождается значительным увеличением объема. Такого происхождения многих крупных месторождений гипса.

Гипс принадлежит к числу растворимых минералов, его растворимость немного повышается до 40° С, после чего понижается. Ниже приведена растворимость  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (в пересчете на безводную соль) в граммах на 100 г воды (чистой):

°С	0	10	20	30
г	0,1759	0,1928	0,202	0,209
°С	40	60	80	
г	0,2097	0,2047	0,1974	

В растворах солей в зависимости от их состава растворимость гипса может ощутимо изменяться.

В связи с заметной растворимостью гипса и очень слабой растворимостью  $\text{CaCO}_3$ , под действием щелочных карбонатных (в меньшей степени бикарбонатных) растворов гипс превращается в  $\text{CaCO}_3$ :



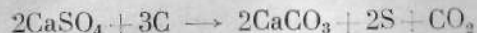
Есть и другой вид разрушения гипса за счет меньшей распространенности Sr и Ba



(имеет достаточно ограниченное распространение). С гипсом довольно

часто встречается целестин. В отдельных месторождениях гипса встречается гидроборацит  $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \times 6\text{H}_2\text{O}$ .

Одним из очень существенных процессов разрушения гипса является его восстановление в присутствии органических примесей сульфатредуцирующими бактериями



с образованием самородной серы.

Из микропримесей в четвертичных гипсах (конкрециях) В. В. Добровольский (1960) отмечает следующие: Sr, Cu, Mn, V, Ti, Zr. А. М. Кропачев (1960) приводит следующее содержание микропримесей:

	B	Sr	Mn
Гипсы . . . . .	0,0017	0,135	0,037
Ангидриты . . . . .	0,0016	0,06	0,012
	Cu	V	
Гипсы . . . . .	0,0023	0,0002	
Ангидриты . . . . .	0,0005	Не обн.	

Таким образом, решетка гипса допускает вхождение малых примесей в большем количестве, чем решетка ангидрита.

Главнейшие геологические эпохи образования гипсовых месторождений: верхний кембрий, силур, девон, нижний карбон, пермь, триас, верхняя юра и третичные; особенно пермские и третичные.

Причины кристаллизации вещества из раствора: 1) понижение температуры и вызванное этим уменьшение растворимости вещества, это имеет большое значение для кристаллизации из гидротермальных растворов (а для галогенеза, например, отложение в зимнее время мирабилита), 2) потеря растворителя. Для кристаллизации NaCl это имеет основное значение:

	°C	0	10	20
NaCl в г на 100 г раствора . . . . .		26,28	26,32	26,39
NaCl в г на 100 г воды . . . . .		35,7	35,8	36,0
	°C	30	40	50
NaCl в г на 100 г раствора . . . . .		26,51	26,68	26,86
NaCl в г на 100 г воды . . . . .		36,3	36,6	37,0

Несколько больше изменяется растворимость KCl (в г на 100 г воды: от 27,6 при 0° C до 34,0 при 20° C и 42,6 при 50° C). Более низкие содержания KCl в солевых NaCl-и KCl-рассолах обуславливают его кристаллизацию также в результате испарения растворителя.

В богатых солями рассолах действует еще один фактор кристаллизации — «высаливание», т. е. выпадение из раствора некоторых солеобразных соединений вследствие того, что гидратированные ионы солей как бы отнимают воду из раствора, вызывая кристаллизацию тех соединений, которые при данной концентрации были бы в растворе, если не присутствовали бы легкорастворимые соли натрия, калия и магния.

Благодаря легкости экспериментирования с солевыми растворами, где присутствуют хорошо растворимые вещества и не требуются повышенные температуры и давления, галогенез изучен лучше любого другого процесса минералообразования (Я. Г. Вант Гофф, Н. С. Курнаков, П. И. Преображенский и др.).

Природная физико-химическая соляная система в несколько упрощенном виде состоит из ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  при относительно малой роли  $\text{HCO}_3^-$  и второстепенной  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ .

Она характеризуется несколькими совершенно очевидными условиями:

1) кристаллизация происходит только из водных растворов, поэто-

му вода — неизбежный компонент этой системы;

2) природные соляные растворы с точки зрения числа анионов и катионов всегда нейтральны, хотя их  $pH > 7$ , потому что присутствует  $HCO_3^-$  и сила присутствующих оснований больше, чем сила кислот;

3) практически все природные соляные растворы содержат  $NaCl$ , встречающийся в любых месторождениях, поэтому рассматриваемые парагенетические взаимоотношения исходят из факта постоянного присутствия  $NaCl$ ;

4) равновесие  $2NaCl + MgSO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_4 + MgCl_2$  существенно сдвинуто влево (при нормальных условиях).

Минералы соляных месторождений (наиболее распространенные даны в разрядку):

#### Хлориды

Галит  $NaCl$   
Сильвин  $KCl$   
Бишофит  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$   
Карналит  $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$   
Тахидрит  $CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$

#### Простые сульфаты

Арканит  $\alpha K_2SO_4$   
Тернардит  $Na_2SO_4$   
Мирабилит  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$   
Кизерит  $MgSO_4 \cdot H_2O$   
Леонгардит  $MgSO_4 \cdot 4H_2O$   
Гексагидрит  $MgSO_4 \cdot 6H_2O$   
Эпсомит  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$   
Ангидрит  $CaSO_4$

Бассанит  $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$

Гипс  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

#### Двойные безводные сульфаты

Глазерит  $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$   
Вантгофорт  $3Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$   
Лангбейнит  $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$   
Глауберит  $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$

#### Двойные водные сульфаты

Левент  $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2H_2O$   
Астраханит  $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$   
Калиастрханит  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$  (леонит)  
Шенит (пикромерит)  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$   
Сингенит  $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$   
Гергейит  $Ca_5K_2(SO_4)_6 \cdot 6H_2O$

Тройные сульфаты  
Леонит  $K_3NaMg_2(SO_4)_4 \cdot 8H_2O$   
Полигалит  $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$   
Хлоридо-сульфат  
Каинит  $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$

В некоторых месторождениях присутствуют бораты (бура  $Na_2B_4O_7 \times 10H_2O$ , боратит  $Mg_3B_7O_{13}Cl$ , калиборит  $KMg_2B_{11}O_{19} \cdot 9H_2O$ , улексит  $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$  и другие), а в избытке  $CO_3^{2-}$  ионов (в озерах, переходящих к содовому типу) минералы типа ганксита  $9Na_2SO_4 \cdot \times 2Na_2CO_3 \cdot KCl$ .

Из сопровождающих минералов, не относящихся к легкорастворимым солям, можно отметить: кальцит, доломит, магнезит, целестин, самородную серу, некоторые сульфиды тяжелых металлов, гидроокислы железа, глинистые минералы и углеводороды.

Нормальная последовательность отложений солей при естественном испарении морской воды такова:

1) кремнистые минералы и гидроокислы железа и алюминия (очень мало);

2) карбонаты кальция и магния;

3) гипс (собственно начало галогенеза); при насыщении раствора вместо гипса выделяется ангидрит);

4) галит;

5) галит + сульфаты магния (эпсомит и астраханит; в конце стадии начинает выделяться полигалит);

6) сильвин, гексагидрит, полигалит и галит;

7) карналлит, гексагидрит, галит, гипс;

8) бишофит, эвтонический борат (по М. Г. Валяшко) карналлит, гексагидрит, галит, гипс, основные карбонаты магния.

Н. М. Страхов (1963) отмечает, что К—Mg-стадия кристаллизации характеризуется обилием минеральных видов: сильвин, карналлит, каинит,

## ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ОКЕАНИЧЕСКОЙ ВОДЫ ПРИ ИСПАРЕНИИ

	Содержание солей (г/1000 г раствора)							Сумма солей
	CaCO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	NaCl	KCl	NaBr	
Нормальная океаническая вода . . . . .	0,134 Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,276	2,305	3,385	27,667	0,763	0,092 MgBr <sub>2</sub>	35,62
Начало садки Гипса . . . . .	Mg(Ca)(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,340	4,90	9,50	14,90	99,40	2,40	0,26	131,40
Галита . . . . .	0,52	0,460	21,0	33,40	214,10	5,20	0,59	275,27
Эпсомита . . . . .	2,24	Следы	89,2	158,2	50,50	22,90	2,72	325,70
Сильвина . . . . .	Не опр.	»	75,5	169,1	33,80	49,2	Не опр.	327,60
Карналлита . . . . .	3,01	»	64,4	218,4	24,2	31,6	3,9	345,51
Эвтоника . . . . .	4,57	Следы	39,9	908,6	10,5	1,9	5,99	371,46

кизерит, лангбейнит, полигалит и др.

Количественно эти процессы могут быть охарактеризованы таблицей состава океанической воды (табл. 49) на разных стадиях ее испарения (по В. П. Ильинскому и М. Г. Валяшко).

Г. Шнейдрхен (1958 г.) приводит такую классификацию месторождений солей.

1. Соли с преобладанием NaCl (и CaSO<sub>4</sub>) без K—Mg-солей.

1) галитит, переслаивающийся с ангидритовыми породами;

2) нечистая NaCl—CaSO<sub>4</sub>-глинисто-мергелистая порода.

2. Соли с NaCl, CaSO<sub>4</sub>.

А. Без K—Mg-сульфатов:

1) сильвин — галитит или галит — сильвинит;

2) ангидрит — сильвинит;

3) NaCl + KMgCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O;

4) CaSO<sub>4</sub> + KMgCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O;

5) KCl + KMgCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O;

6) KMgCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O;

7) MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

Б. С K—Mg-сульфатами:

1) MgSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O + {NaCl > KCl;  
NaCl < KCl;

2) CaSO<sub>4</sub> + (NaCl ≅ KCl) ± MgSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O + NaCl ± KCl;

3) лангбейнит K<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + MgSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O + NaCl ± KCl;

4) KMgCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O + NaCl + MgSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O;

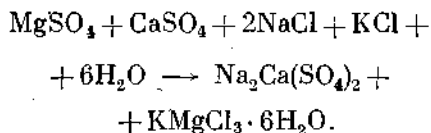
5) каинит KCl·MgSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O + NaCl

В сформированном соляном месторождении присутствуют не только те минералы, которые выкристаллизовались из солевого раствора, но и те, которые возникли в результате диагенетических преобразований.

Различают стадию раннего диагенеза. Для солей это фаза озерная из уже отшнуровавшегося открытого бассейна (Валяшко, 1962). Это превращение гипса в ангидрит, основных карбонатов магния в магнезит и доломит, эпсомита — в кизерит. Происходящие при этом процессы характеризуются в основном обезвоживанием, связанным с высокой соленостью раствора, или реакциями соединения (сильвин + эпсомит → каинит + вода). Процессы позднего диагенеза расчленяются на фазу погребенного бассейна и фазу залежи. К первой относятся образование глауберита Na<sub>2</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, самостоятельных сульфатов натрия и



кальция и более сложных соединений:



При взаимодействии гипса с раствором, обогащенным калием и магнием, образуется полигалит  $\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Полигалит встречается с карналлитом, кизеритом, лангбейнитом  $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$  и вантгоффитом  $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$ .

Лангбейнит при кристаллизации из водных растворов образуется при температуре не ниже  $+37^\circ\text{C}$ . Такая температура отмечается в солеродных бассейнах только в ограниченных географических районах, поэтому А. А. Иванов справедливо относит лангбейнит к диагенетическим минералам. М. Г. Валяшко (1962) приводит парагенезис лангбейнита в Предкарпатских месторождениях (%): лангбейнит 10—20; каинит 20—30; сильвин 5—10; кизерит 5—10; полигалит (?); галит 30—40; глинистый материал — до 20.

Исследования ученых показали, что у ряда минералов соляных месторождений существуют температурные границы их существования при кристаллизации из раствора. Так, эпсомит образуется только до температуры  $31^\circ\text{C}$ , мирабилит — до  $18^\circ\text{C}$ , а тенардит — от  $13,5^\circ\text{C}$  и выше, астраханит от  $11,5$  до  $60^\circ\text{C}$ , гексагидрит от  $13$  до  $35,5^\circ\text{C}$ , кизерит от  $18^\circ\text{C}$  и выше, леонит от  $18$  до  $61,5^\circ\text{C}$ , левеит выше  $43^\circ\text{C}$  и вантгоффит выше  $46^\circ\text{C}$ . Поэтому вантгоффит, встречающийся только в отложениях морских солей с левеитом и лангбейнитом в галите, видимо, является диагенетическим минералом.

Образование галогенных формаций связано не только с жарким сухим климатом, в котором происходило быстрое испарение воды — «высыхание» в замкнутых водоемах, но и с определенными периодами и областями тектонических движений.

Так, А. А. Иванов и Ф. Ф. Левицкий (1960) отмечают приуроченность галогенных формаций к краевым прогибам, к платформенным структурам и редко к синклинальным структурам предгорных участков (складчатых структур).

По В. С. Крумбейну намечаются четыре типа положения галогенных отложений среди вмещающих пород.

1. Галогенная формация подстилается и покрывается морскими породами.

2. В почве галогенной формации располагаются морские породы, а в кровле — красноцветные породы.

3. В почве галогенной формации — красноцветные породы, в кровле — морские.

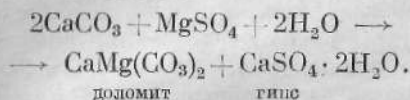
4. Галогенная формация подстилается и покрывается красноцветными породами.

Подавляющее большинство месторождений галогенных формаций СССР (87 из 102, по А. А. Иванову и Ф. Ф. Левицкому, 1960) связано с регрессивным рядом отложения, согласно залегающая на подстилающих породах, и только 15 — с трансгрессивным рядом, характерным для платформенных структур, где в условиях аридного климата образовывались лагуны из вод медленно наступающего моря и отлагались сульфаты: гипс, ангидрит и галит с полигалитом  $\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Образующиеся соляные озера характеризуются либо водами преимущественно сульфатного состава, либо преимущественно хлоридного, в водах которых, кроме небольших коли-

ществ  $\text{CaSO}_4$ , присутствуют хлориды натрия, калия, магния и даже кальция.

Процесс метаморфизации соляного раствора осуществляется известняками по схеме:



За счет выпадения доломита и гипса происходит удаление из раствора  $\text{SO}_4$  и  $\text{Mg}$ , раствор тем самым обогащается хлоридами.

В соответствии с этим Н. М. Страхов (1963) дает очень наглядную схему — эволюцию состава растворенных соединений при переходе от хлоридных к сульфатным и к содовым озерам (рис. 48).

Совершенно справедливо Н. М. Страхов подчеркивает, что за 3,5 миллиарда лет существования земной коры образование соляных месторождений происходило только в последние 500 миллионов лет, начиная с нижнего кембрия. М. Г. Валяшко объясняет это тем, что в более ранние периоды не существовало подходящих условий для образования месторождений солей, либо они были уничтожены метаморфическими процессами.

Эпохами наиболее интенсивного накопления солей были: нижнекембрийская, средне-верхнедевонская, конец нижней перми — начало верхней, триас, верхняя юра и третичное время.

Галогенных формаций нет в отложениях мелового периода и в четвертичных. Сульфаты натрия, кальция и магния обнаружены только в неогене и в нижнепермских отложениях. Они связаны с солеродными бассейнами континентального происхождения или с внутренними морями.

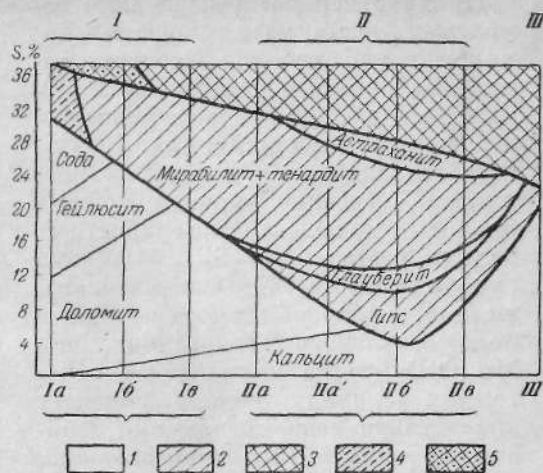


Рис. 48. Общая схема галогенеза в современных озерах засушливой зоны.

I — содовые озера: Ia — сильно содовые ( $\text{Kc} > 30\%$ ), Ib — умеренно-содовые ( $\text{Kc} 30-3\%$ ), Ic — слабо содовые ( $\text{Kc} < 3\%$ ); II — сульфатные озера: IIa — натриево-магниевые, IIa' — магниевое-натриевые, IIb — натриево-магниевое-кальциевые, IIв — магниевое-кальциевые; III — хлоридные озера с  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{CaCl}_2$

1 — карбонатная стадия; 2 — сульфатная стадия; 3 — хлоридная стадия; 4 — сульфатные осадки сильно загрязнены примесями соды; 5 — гипс сильно загрязнен примесями сульфатов натрия

## 7. ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Сравнительное изучение химического состава минералов изверженных и осадочных пород, изучение химизма процессов выветривания, процессов разделения изоморфных элементов и геохимии отдельных элементов приводит нас к выводу о глубоко идущих процессах перераспределения химических элементов в зоне гипергенеза, о частом изменении их валентных состояний и о коренном изменении сочетаний катионов с анионами и вытекающем отсюда уничтожении эндогенных парагенетических ассоциаций за счет возникновения новых гипергенных.

Причина перераспределения и изменения сочетаний компонентов заключается в глубоком различии химических свойств соединений и химических реакций в эндогенных и в экзогенных условиях. Так,  $\text{SiO}_2$  — достаточно сильная кислота в расплавах (особенно алюмокремневые кислоты); в области поверхностных водных растворов  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  — весьма слабая кислота.  $\text{MgO}$  в расплаве, видимо, также обладает свойствами более сильного основания, чем  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; тогда как литий в эндогенных условиях, видимо, обладает значительно менее щелочными свойствами, чем  $\text{LiOH}$  в водном растворе, т. е. в данном случае играет роль рН при разных температурах и давлениях. Но самое главное — при высоких температурах упругость диссоциации кислорода  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{UO}_3$  много выше, чем при температурах земной поверхности, что при недостатке кислорода на глубине и в присутствии магматических газов, содержащих восстановленные соединения, приводит к образованию (или преобладанию) восстановленных соединений, соответственно  $\text{FeO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ , а в ряде случаев даже  $\text{TiO}_2$  может восстановиться до  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .

Если в поверхностных условиях главной формой нахождения серы является сульфатная, то в глубинных — сульфидная. Если сульфиды образуют наиболее устойчивые соединения с халькофильными металлами и железом, то сульфаты — с щелочноземельными и щелочными элементами. Изоморфные элементы в эндогенных условиях, как показал еще В. И. Вернадский в своих рядах изоморфизма, часто не изоморфны в поверхностных условиях, что приводит к разделению их в поверхностных условиях, например,  $\text{Ca}$  и  $\text{Na}$ ;  $\text{Mg}$

и  $\text{Ti}$ ;  $\text{Mg}$  и  $\text{Li}$  и многие другие. В этом случае сказывается кристаллохимический фактор.

Изменяются свойства ионов, меняется направление химических реакций в связи с различным изменением величин свободных энергий и т. д., смещаются физико-химические равновесия.

Состав новообразовавшихся минералов зоны гипергенеза много проще, чем состав эндогенных минералов, особенно по сравнению с составом минералов щелочных пород, т. е. происходит упрощение состава. Так,  $\text{Ti}$  образует только  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{Mn} — \text{MnO}_2$ ;  $\text{Fe} — \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и т. д.

Перераспределение химических элементов в зоне гипергенеза — это процесс, протекающий стадийно через ряд метастабильных промежуточных продуктов, устойчивых только в определенных промежуточных стадиях эволюции среды гипергенного минералообразования. Например, в ряду сульфидов меди, свинца и цинка — это превращение сульфида в сульфат, далее в карбонат и иногда в другие более устойчивые соединения. В основном же перераспределение элементов — это сложный процесс смены одних сочетаний совершенно иными.

Так, теннантит  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ , образующийся в гидротермальных сульфидных (медноколчеданных) месторождениях, в зоне гипергенеза подвергается химическому разложению. Причем сера, окислившись до сульфатной, с кальцием образует относительно легко растворимый гипс или легко растворимые сульфат натрия или магнезия и будет вынесена в растворенном состоянии поверхностными водами. Мышьяк, окислившись до арсенатного, либо образует скородит  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в непосред-

ственной близости от места своего окисления, либо, вынесенный растворами в виде арсенатного, будет сорбирован гидроокислами железа (лимонитом) с образованием поверхностного соединения скородитового состава. Наконец, медь, вынесенная с места разложения теннантита в виде легко растворимого сульфата, при взаимодействии с  $\text{CaCO}_3$  отдаст ему свою сульфатную группу, превратившись в карбонат — малахит,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , либо в более щелочных условиях, взаимодействуя с  $\text{SiO}_2$ , выделившейся из разлагающихся силикатов, образует хризоколлу  $\text{Cu SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Перераспределение Mg и Fe, образующих изоморфные смеси в оливине, пироксене, амфиболах, темных слюдах, хлоритах и т. д., состоит в том, что железо в виде лимонита остается на месте разрушения этих минералов, а магний выносится водными растворами в виде  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  или  $\text{MgSO}_4$  с дальнейшим отложением в виде доломита  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , супергенных хлоритов или каких-либо других поверхностных магниевых минералов.  $\text{V}^{3+}$  изоморфно замещающий  $\text{Fe}^{3+}$  или  $\text{Al}^{3+}$ , в зоне гипергенеза, окислившись до  $\text{V}^{5+}$  в виде ванадатного аниона, либо образует ванадаты с тяжелыми металлами — Pb (ванадинит), Cu (фольбортит), либо с  $\text{UO}_2^{2+}$  (карнотит), либо с Ca (паскоит и т. д.), либо закончит свою миграцию в каоцитоболитах (углях или горючих сланцах).

Алюминий, образующий со щелочами самые распространенные в изверженных породах минералы — полевые шпаты, в гипергенных условиях входит в состав алюмокремневых минералов глин или гидроокислов (бокситов), а щелочи (особенно натрий) выносятся водами, часто до-

стигая океана (калий в сильной степени сорбируется почвами).

Если галенит и сфалерит в полиметаллических месторождениях образуют очень устойчивую ассоциацию, то в зоне гипергенеза их судьбы расходятся уже на самых ранних этапах:

а) сульфат цинка — очень легко растворимое и переносимое соединение, тогда как  $\text{PbSO}_4$  (англезит) труднорастворим;

б) цинк в зоне гипергенеза обладает значительно большей миграционной способностью, и вокруг месторождений образует несравненно большие ореолы, чем свинец;

в) если гидросиликат цинка  $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{SiO}_3$  (каламин) — очень устойчивый и распространенный минерал, то гидросиликат свинца в природе не образуется; в свою очередь свинец образует ряд соединений, не известных для цинка: молибдат, хромат, двуокись свинца  $\text{PbO}_2$  и уранофосфаты свинца;

г) если в осадочных образованиях цинк накапливается в глинах, образуя минералы типа соконита, то свинец накапливается в карбонатных осадках (возможно в силу изоморфизма  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , хотя  $\text{PbCO}_3$  имеет кристаллическую структуру не кальцита, а арагонита).

Еще более тесно связанные в эндогенных процессах никель и кобальт в зоне гипергенеза также разделяются.

При окислении арсенидов образующиеся арсенаты кобальта и никеля  $\text{CO}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  — эритрин и  $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  — аннабертит кристаллизуются отдельно из-за их различной растворимости, дальнейшие химические превращения способствуют их разобщению:

а) никель образует многочисленные гидросиликатные минералы, ко-

торых не образует кобальт; в свою очередь кобальт образует минералы более высоко окисленного  $\text{Co}^{3+}$  (стенирит, гетерогенит) чего не образует никель;

б) никель, рассеиваясь, накапливается преимущественно в гидроокислах железа, тогда как кобальт усиленно сорбируется рудами  $\text{MnO}_2$  (типа широлозит — вад).

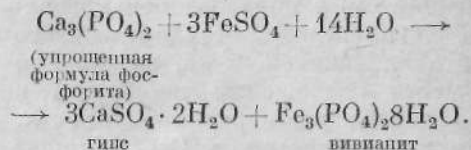
Кадмий, неразрывно связанный с цинком в сфалерите гидротермальных образований, в зоне гипергенеза отделяется от цинка уже из кислых рудичных вод; цинк остается в растворе в виде легко растворимого сульфата, а кадмий из кислых растворов осаждается сероводородом в виде гринокита  $\text{CdS}$ . ореолы рассеяния цинка (труднее гидролизующегося) больше, чем ореолы рассеяния кадмия. Возможно, в некоторых битумах кадмий концентрируется больше чем цинк.

Селен в эндогенных месторождениях, входящий в виде изоморфной примеси в сульфиды, в зоне гипергенеза задерживается в зоне окисления в виде труднорастворимых селенитов тяжелых металлов (халькогенит  $\text{CuSeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , керстешит  $\text{PbSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) или, как показала Н. Д. Синдеева, сильно сорбируется гидроокислами железа, тогда как сера в виде легко растворимых сульфатов выносятся далеко за пределы зоны окисления сульфидного месторождения.

Это объясняется тем, что сульфит при окислении в сульфат требует окислительно-восстановительного потенциала всего лишь  $+0,20 \text{ в}$ , тогда как окисление селенита в селенат требует значительно более высокого потенциала  $+1,15 \text{ в}$ .

Даже такое безотносительно устойчивое соединение, как фосфат кальция (апатит, фосфорит), в опреде-

ленных условиях зоны гипергенеза, в присутствии закислых соединений железа и в частности  $\text{FeSO}_4$ , становится неустойчивым:



Перераспределение в зоне гипергенеза может быть прослежено еще для очень многих сочетаний химических элементов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Адышев М. М., Шабалин В. В., Калмурзаев К. Е. Рассеянные элементы в кембрийских отложениях хр. Джетым-Тоо (Центральный Тянь-Шань). Докл. АН СССР, т. 151, № 2, 1963.
- Антипов-Каратаев И. И. К вопросу о миграции железа в виде органических его соединений. Тр. Конф. по генезису руд железа, марганца, алюминия. М., Изд-во АН СССР, 1937.
- Александров В. В., Игнатьев Н. А., Кобяк Г. Г. Волконскит Прикамья. Уч. зап. Пермского гос. ун-та, т. 4, № 3, 1940.
- Александров К. И. Физико-химическая характеристика минералов бокситовых месторождений Ю. Урала. Изв. вузов, «Геология и разведка», 1968, № 9.
- Батуриц В. П. Флюорит в кунгурских известняках и доломитах Урало-Эмбенской области. Докл. АН СССР, т. 49, № 6, 1938.
- Бгатов В. И., Матухин Р. Г. Флюорит в ордовикских и силурийских отложениях Сибирской платформы. «Литология и полезные ископаемые», 1967, № 1.
- Бетехтин А. Г. О генетических типах марганцевых месторождений. Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 1944.
- Бетехтин А. Г. Промышленные марганцевые руды СССР. М. — Л., Изд-во АН СССР, 1946.
- Бруевич С. В. К геохимии кремния в море. Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 1953.
- Бушинский Г. И. Успехи изучения генезиса бокситов за последние 10 лет (1955—1965). В кн.: «Генезис бокситов». М., изд-во «Наука», 1966.

В а л я ш к о М. Г. Объемные соотношения жидких и твердых фаз в процессе испарения океанической воды как фактор, определяющий образование месторождений калийных солей. Докл. АН СССР, 77, № 6, 1951.

В а л я ш к о М. Г. Закономерности формирования месторождений солей. Изд-во МГУ, 1962.

В и н о г р а д о в А. П., Р о н о в А. Б. Эволюция состава глины Русской платформы. «Геохимия», 1956, № 2.

В и н о г р а д о в А. П. Введение в геохимию океана. М., изд-во «Наука», 1967.

В и н о г р а д о в С. С. Известияки. Оценка месторождений при поисках и разведках. М., Гостеоллиздат, № 9, 1951.

В и ш н я к о в С. Г. Генетические типы доломитовых пород. Докл. АН СССР, 76, № 1, 1951.

Г а р р е л е Р. М. Растворы, минералы, равновесия. М., изд-во «Мир», 1967.

Г и н з б у р г И. И., Р у к а в и ш п и к о в а И. А. Минералы древней коры выветривания. М., Изд-во АН СССР, 1951.

Д м и т р и е в а Р. Г. К литологии чокракских доломитов Западного Предкавказья. Докл. АН СССР, т. 79, № 2, 1951.

Д о б р о в о л ь с к и й В. В. Элементы-примеси в гипсовых конкрециях из четвертичных отложений аридной зоны. «Геохимия», 1960, № 7.

И в а н о в А. А., Л е в и ц к и й Ф. Ф. Геология галогенных отложений (формаций) СССР. Тр. ВСЕГЕИ, 35, 1960.

И с а е в а А. Б. Химический состав железомарганцевых конкреций Индийского океана. «Литология и полезные ископаемые», 1967, № 3.

К а з а к о в А. В. Фосфоритные фации и генезис природных фосфатов. «Советская геология», 1938, № 6.

К а з а к о в А. В. и др. Система  $FeO-CO_2-H_2O$  и выводы о парагенезисе сидеритов и фосфоритов. Тр. ИГи АН СССР, вып. 152 (геол. сер., № 64), 1957.

К р о н а ч е в А. М. Малые элементы в ангидридах и эпигенетических гипсах Пермского Приуралья. Зап. Всесоюз. минер. об-ва, т. 89, № 5, 1960.

М и л т о н Ч. Минеральные ассоциации формации Грин-Ривер. В кн.: «Геохимические исследования». М., Изд-во иностр. лит., 1961.

Н а л и в к и н Д. В. Учение о фациях. 2-е изд. Л.—М., Гостеолразведиздат, 1933.

П е р е л ь м а н А. И. Геохимия эпигенетических процессов. 3-е изд. М., изд-во «Недра», 1968.

П у с т о в а л о в Л. В. Геохимические фации и их значение в общей и прикладной геологии. «Проблемы советской геологии», т. 4, 1933, № 1.

Р а й с Г. Глины, их залегание, свойства и применения. Л., 1932.

Р е и г а р т е н В. П. Марганцевые палеогеновые отложения С. Урала. Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 1944.

Р о н о в А. Б. Общие тенденции в эволюции состава земной коры, океана и атмосферы. «Геохимия», 1964, № 8.

Р у х н и Л. Б. Основы литологии. Л.—М., Гостехиздат, 1953.

С т р а х о в Н. М. О «фациальном профиле» гипергенных железных руд и его изменении в истории Земли. «Советская геология», 1941, № 5.

С т р а х о в Н. М. Доломитовые осадки оз. Балхаш и их значение для познания процесса доломитообразования. «Советская геология», 1945, № 4.

С т р а х о в Н. М. Железорудные фации и их аналоги в истории Земли. Тр. ИГи, вып. 73 (геол. сер., № 22), 1947.

С т р а х о в Н. М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М., Гостехиздат, 1963.

Т а т а р с к и й В. Б. О распространности раздоломиченных пород. Докл. АН СССР, т. 69, № 6, 1949.

Ф е р с м а н А. Е. Исследования в области магнезиальных силикатов. СПБ, Зап. АН ОФМН (8), т. 32, № 2, 1913.

Ч у х р о в Ф. В. Коллоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР, 1955.

Щ е р б и н а В. В. Геохимия. М., Изд-во АН СССР, 1939.

Я н а т ь е в а О. К. О растворимости доломита в воде в присутствии углекислоты. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, № 6, 1954.

G o l d s c h m i d t V. M. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. Journ. Chem. Soc. London, apr. 1937.

P o s n j a k E. Deposition of calcium sulfate from sea water. Amer. Journ. Sci. 238, 1940, N 8.

R a n k a m a K., S a h a m a T h. G. Geochemistry. Chicago, 1950.

## О Г Л А В Л Е Н И Е

---

Предисловие	3
ЧАСТЬ I. ОБЩАЯ	
<i>Глава I.</i> Геохимия, ее содержание и задачи, методы и история развития	5
<i>Глава II.</i> Строение и химический состав земного шара и земной коры, включая гидросферу и атмосферу	11
<i>Глава III.</i> Геохимия изотопов	35
<i>Глава IV.</i> Строение и размеры атомов и ионов	47
<i>Глава V.</i> Кристаллохимия и изоморфизм	58
ЧАСТЬ II. ГЕОХИМИЯ ЭНДОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ	
<i>Глава VI.</i> Магматические процессы	104
<i>Глава VII.</i> Геохимия постмагматического минералообразования	144
<i>Глава VIII.</i> Минералы как индикаторы геохимических процессов	174
ЧАСТЬ III. ГЕОХИМИЯ ЭКЗОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ	
<i>Глава IX.</i> Процессы выветривания	195
<i>Глава X.</i> Химические процессы зоны гипергенеза	213
<i>Глава XI.</i> Геохимия гидросферы	241
<i>Глава XII.</i> Геохимия осадкообразования (седиментации)	246
<i>Глава XIII.</i> Геохимия осадочных образований	255

ЩЕРБИНА Владимир Витальевич

ОСНОВЫ ГЕОХИМИИ

Редактор издательства Л. Н. Федорова. Техн. редактор Т. Г. Сивова

Художник А. Д. Смеляков. Корректор Э. Л. Ляхова

---