

В.Ф. БАРАБАНОВ

ГЕОХИМИЯ

*Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебника для студентов
геологических специальностей вузов*



Ленинград «Недра» Ленинградское отделение 1985

Барабанов В. Ф. Геохимия: Учебник для вузов.— Л.: Недра, 1985.— 423 с.

Изложены основные разделы классической геохимии: строение и химический состав Земли, учение о кларках, природа и энергетика геохимических процессов магматизма, литогенеза и метаморфизма, а также общая характеристика геохимии литосферы, гидросферы, атмосферы и биосферы. Дана характеристика важнейших астрофизических открытий последних десятилетий. Показаны последствия антропогенных изменений в геосферах Земли.

Для студентов геологических специальностей вузов.

Табл. 118, ил. 97, список лит. 123 назв.

Рецензенты:

- 1) кафедра геохимии геологического факультета МГУ
- 2) д-р геол.-мин. наук, проф. С. А. Руденко (ЛГИ)

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Глава 1. Геохимия — наука XX в.	5
Глава 2. История открытия химических элементов	27
Глава 3. Происхождение химических элементов	39
Глава 4. Устойчивость атомных ядер	47
Глава 5. Радиоактивность. Введение в геохимию изотопов	66
Глава 6. Введение в космогонию	78
Глава 7. Состав, строение и происхождение Солнечной системы	86
Глава 8. Земля: ее строение и состав	120
Глава 9. Энергетика геохимических процессов	133
Глава 10. Геохимия литосферы	153
Глава 11. Геохимия магматического процесса	173
Глава 12. Геохимия породообразующих минералов: группа оливина, пироксены, амфиболы	187
Глава 13. Геохимия породообразующих минералов: слюды, полевые шпаты, кварц	215
Глава 14. Геохимия гранитных пегматитов	246
Глава 15. Геохимия скарнового процесса	259
Глава 16. Геохимия гидротермального процесса	271
Глава 17. Геохимия вольфрама	292
Глава 18. Геохимия литогенеза	313
Глава 19. Геохимия процессов регионального метаморфизма	340
Глава 20. Геохимия гидросферы	355
Глава 21. Геохимия атмосферы	372
Глава 22. Геохимия биосферы	384
Заключение	405
Список литературы	408
Именной указатель	413
Предметный указатель	421

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая вниманию читателя книга сложилась из курса лекций по общей геохимии, который автор читает с 1967 г. минералагам, кристаллографам, петрографам, литологам и геохимикам Ленинградского университета.

Книга представляет собой логическое продолжение курса генетической минералогии, который также был переработан для печати и опубликован автором в 1969 и 1977 гг.

В «Геохимии» наряду с личными исследованиями и взглядами на предмет автора использовано более 1200 литературных источников. К сожалению, в списке литературы удалось указать менее одной десятой этого числа.

В целом же следует указать, что особенно широко в книге использованы труды В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана, Н. В. Белова, А. П. Виноградова, Б. Мейсона, а также превосходные книжки Ю. М. Широкова и Н. П. Юдина [1980] и И. А. Климишина [1980].

В процессе многолетней работы над курсом геохимии, а также при подготовке рукописи к печати автор пользовался дружеской помощью многих лиц. Отдельные разделы ее прочитаны и прорецензированы д-ром физ.-мат. наук проф. А. А. Никитиным, д-ром физ.-мат. наук проф. К. В. Холшевниковым, д-ром геол.-мин. наук Н. Н. Верзилиным, д-ром геол.-мин. наук проф. А. Г. Булахом, д-ром хим. наук проф. А. Н. Муриным, д-ром хим. наук проф. В. Д. Нефедовым, а также доцентами Г. Н. Гончаровым, М. С. Дюфуром, ст. науч. сотрудниками М. Л. Зориной, А. И. Серебрицким, Н. Д. Сорокиным.

В неоднократной перепечатке и выверке текста и иллюстраций неоценимую помощь оказали Н. И. Канунникова, И. В. Власова, Е. Б. Беневоленская, И. А. Панкратова, Н. А. Сорокина, А. С. Пушина.

Автор приносит всем названным лицам свою глубокую благодарность.

Автор надеется, что деловая, конструктивная критика и прежде всего со стороны тех, кому она предназначена,— студентов и аспирантов—поможет устранить имеющиеся в книге недостатки и в будущем улучшить ее содержание.

ГЕОХИМИЯ — НАУКА XX в.

Мы живем на повороте в удивительную эпоху истории человечества. События чрезвычайной важности и глубины совершаются в области человеческой мысли.

В. И. Вернадский, 1934

Геохимия, наука о химическом составе Земли, об истории и судьбах атомов земного вещества, о законах их концентрации и рассеяния, подобно другим наукам, имеет истоки, уходящие в глубь веков. И вместе с тем, как оформленный продукт человеческой мысли и практики, как самостоятельная научная дисциплина со своими задачами и методами исследования, геохимия сложилась лишь в XX в. Подобно геологии, палеонтологии, кристаллографии и петрографии геохимия выросла и обособилась из минералогии. При этом, так же как и кристаллография, геохимия не просто отделилась от минералогии, а охватила ее по-новому, показав, что процессы минералообразования есть процессы естественной истории развития вещества Земли, иными словами, процессы геохимические. А сами минералы — это всего лишь станции — большие или малые — на пути вечного движения атомов.

Возникновению геохимии как науки предшествовали важные события в развитии общечеловеческой научной мысли. Лишь в XIX в. они подготовили необходимые условия для ее оформления и становления. Среди них необходимо отметить следующие.

1. Открытие периодического закона Менделеева, благодаря которому, по меткому выражению А. Е. Ферсмана, «независимому, самостоятельному существованию 60 элементов был положен конец».

2. Синтез минералов и моделирование природных условий минералообразования.

3. Создание В. В. Докучаевым, В. И. Вернадским и его школой генетической минералогии, показавшей, что «минералы рождаются, живут, борются и погибают побежденные. Их ряды занимают победители, для того чтобы подвергнуться той же участи. Идет непрерывный обмен вещества» [Пилипенко П. П., 1915 г.].

4. Открытие явления радиоактивности, которое, в свою очередь, показало, что не вечными являются не только минералы, но и атомы, их составляющие.

В XX в. к этим достижениям добавился еще ряд других.

1. Установление химического состава земной коры. Определение в земной коре средних содержаний элементов (кларков) (табл. 16.1). Выяснение основных закономерностей распределения элементов в горных породах и в геосферах Земли. Установление и объяснение законов совместного нахождения — *парагенезиса* химических элементов в геосферах Земли и в космосе.

2. Открытие законов квантовой механики, объяснивших строение атомов, природу химической связи, структуру периодической системы элементов, свойства элементарных частиц, составляющих атомы.

3. Общий прогресс науки. Разработка и внедрение новых методов исследования земного вещества и прежде всего на атомно-молекулярном уровне (рентгеноструктурного, рентгенофазового, рентгеноспектрального, спектрофотометрического, методов ИКС, ЭПР, ЯГР и др.).

4. Повышение чувствительности старых аналитических методов (микрохимического, колориметрического, спектрального и др.), открытие и внедрение в практику новых (люминесцентного, пламенно-фотометрического, полярографического, атомно-абсорбционного, нейтронно-активационного, микрозондового и др.).

Рассмотрим некоторые из этих открытий и попытаемся кратко сформулировать содержание современной геохимии.

ОТКРЫТИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

Р. Бойль (1627—1691) был, по-видимому, одним из первых, кто пытался классифицировать элементы. К середине XVII в. их было известно всего лишь 13. Задолго до открытия первого в периодической системе элемента — водорода он обосновал его участие («вода») в строении атомов Au, Ag, Cu, C, Sn, Fe, Hg, S, Sb, Zn, As, Pb, Bi. Напомним, однако, что только через 134 года науке стало известно, что же такое сама-то «вода».

Прошло 150 лет. Другой великий английский физик, Д. Дальтон (1766—1844), исследуя газообразные, жидкие и твердые вещества, в 1801 г. открыл закон парциальных давлений. Из закона следовало, что самым легким среди газов должен быть открытый за четверть века до этого Г. Кавендишем (1731—1810) водород. Приняв массу атома водорода за единицу, Дальтон в 1803 г. составил первую таблицу атомных масс для известных в его время элементов.

В 1815 г. английский врач и химик У. Праут (1785—1850) высказал предположение о том, что все элементы построены из одного первичного вещества — протила — полимеризованного водорода. Поэтому каждый атом состоит из какого-то определенного числа атомов водорода.* Однако открытие дроб-

* Праут говорил: «Первоматерия древних воплощена в водороде...»

ности атомных масс отбросило эту гениальную догадку Праута на десятилетия. И она оценена была лишь после открытия строения атомных ядер и явления изотопии.

Почти одновременно с Праутом, в 1817 г., немецкий химик И. В. Дёберейнер (1780—1849), известный как основатель катализа, систематизировал элементы по их свойствам в некие «триады»:

Li	Ca	Cl	S	Mn
Na	Sr	Br	Se	Cr
K	Ba	I	Te	Fe

Это уже было началом построения единой системы элементов в соответствии с периодичностью их свойств.

В 1868 г. немецкий ученый Ю. Л. Мейер (1830—1895) показал зависимость атомных объемов от атомных масс. Это было так близко к открытию всеобщего периодического закона, что до сих пор кое-где еще ставится вопрос о приоритете Мейера перед Менделеевым. Но периодический закон открыл Д. И. Менделеев, а не Мейер. И вот почему так следует считать.

Молодой Менделеев — ему было тогда 35 лет — готовится к лекциям по ответственному курсу общей химии. Он тщательно обдумывает, как лучше всего рассказать о свойствах известных в его дни 67 элементов. Многократно перебирая все возможные виды систематизации, он отмечает для себя, что отдельные свойства элементов стали бы закономерно повторяться с ростом их атомной массы, если допустить, что у 10 известных элементов атомная масса определена неверно, а 6 элементов еще не открыты вообще. И Менделеев «исправляет» атомную массу U, In, Pt, Os, Ir, Be, Ti, Th, Ce, Y и в новой своей схеме оставляет места для будущих Sc, Ga, Ge, Re, Tc. Однако и после этого в его таблице происходят непонятные вещи: по свойствам Co должен стоять перед Ni, а его атомная масса оказывается больше, чем у Ni. То же самое имеет место у Te и I. И Менделеев, нарушая свой же порядок, располагает эти пары в строгом соответствии с присущими им свойствами: $\text{Co}_{58,94}$ — $\text{Ni}_{58,69}$, $\text{Te}_{127,61}$ — $\text{I}_{126,91}$.^{*} Только после этих гениальных догадок элементы и все их основные свойства в таблице Менделеева оказались органически связанными между собой. И Менделеев мог заявить: «Свойства простых тел, также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости ... от величин атомных весов элементов» [Менделеев Д. И., 1869].

^{*} Как и Прауту, Менделееву не было известно явление изотопии — причина дробности атомной массы и отмеченной в данном случае «аномалии» атомных масс, которая позже была отмечена для пар $\text{Ag}_{39,94}$ — K_{39} и Th_{232} — Pa_{231} .

На периодичность каких же свойств указал Менделеев? Периодически повторяющимися *химическими* свойствами элементов оказались: валентность элемента, сродство к кислороду, устойчивость карбонатов и сульфатов, склонность к образованию гидридов, металлический и неметаллический характер, способность к образованию ионных кристаллов, тенденция к комплексообразованию, изоморфизм в кристаллах. Периодически повторяющимися оказались у элементов и такие *физические* свойства, как: температуры плавления, температуры кипения, коэффициенты теплового расширения, молярные объемы, частоты эмиссионных спектров, сжимаемость, магнитная восприимчивость, потенциалы ионизации.

Ничего подобного открытие Мейера с собой не несло!

Для нас величие научного подвига Менделеева особенно значимо и потому, что основное содержание геохимии во всех ее разделах вытекает или касается в той или иной степени периодического закона.

Таблица Менделеева за минувшее столетие не осталась внешне неизменной. За это время было предложено более 80 вариантов для выражения ее сущности. При этом выяснилось, что каждая ее клетка включает не один по атомной массе элемент, а сообщество изотопов. Сейчас вместе с искусственными известно более 1500 изотопов. Далее оказалось, что соотношения изотопов в разных местах даже одной нашей планеты различны. Таким образом, строго говоря, постоянства атомной массы элемента как таковой в природе нет! Выяснилось далее, что химические свойства изотопов одного и того же элемента различны, и, следовательно, H_2O и D_2O в химическом отношении это отнюдь не одно и то же вещество. Исследования показали, что состав изотопов меняется во времени. Таким образом, и состав и свойства данного элемента в пределах одной и той же клетки не постоянны. Не постоянным оказалось и время жизни элемента. Диапазон времени их существования оказался непостижимо большим — от 10^{-11} до $4,5 \cdot 10^{17}$ с. Таким образом, элементы не вечны, как не вечны атомная масса и почти 120 констант, характеризующих ныне свойства каждого из элементов. Ядерная физика показала, в свою очередь, что распространенность элементов в природе — показатель устойчивости ядер их атомов, а не оболочек. Что же касается периодичности химических свойств, то она обусловлена тем, что в пределах периода с увеличением атомной массы происходит нарастание свойств, противоположных данным. Таким образом, в ряду $\text{Na—Mg—Al—Si—P—S—Cl}$ одновременно с уменьшением свойств металлических увеличиваются свойства металлоидные. В связи с этим в таблице Менделеева оказываются важными и горизонтальное, и вертикальное, и диагональное направления. Эти направления А. Е. Ферсманом были названы *геохимическими звездами*.

Подобно закону всемирного тяготения Ньютона, сущность периодического закона постепенно и все более полно раскрывается со временем. Английский ученый Г. Мозли (1887—1915) в 1913 г. открыл связь между частотой линий спектра характеристического рентгеновского излучения и порядковым номером испускающего это излучение элемента в таблице. Оказалось, что $\nu/R = (3/4)(Z-1)^2$, где ν — частота; R — постоянная Ридберга, см⁻¹, а Z — порядковый номер элемента.

Открытие Мозли было одновременно и подтверждением закона, и его опровержением! Согласно Мозли, уже не атомная масса элемента, а его Z оказывался основой этого закона. Однако из закона Мозли не следовала периодичность свойств элементов, ибо частота излучения монотонно растет и всегда однозначно определяет лишь место элемента в ряду спектра, не отражая сама по себе периодически повторяющихся свойств элементов. И в этом проявилась глубокая диалектическая сущность закона.

Квантовая механика, объяснив строение электронных оболочек атомов, показала, что в каждом отдельном атоме система электронных оболочек (орбиталей) передает реальную картину электронной заселенности, при этом на каждой орбитали находится не более двух электронов.

Каждый электрон обладает спином, отвечающим определенному моменту количества движения. В орбиталях с двумя электронами их спины взаимонаправлены. В свою очередь каждая орбиталь может быть представлена как математическая функция, выражаемая в трехмерном пространстве. Функция эта распространяется на всю область атома. Однако квантовой теорией учитываются лишь некоторые области пространства, являющиеся областями вероятного нахождения электрона. Квантовая механика показала, что каждой орбитали соответствует определенная энергия, поэтому чтобы удалить электрон с орбитали в пространство, ему необходимо сообщить какую-то определенную энергию. Самые низкие по энергии орбитали в атоме находятся возле ядра, поэтому в нормальном, невозбужденном состоянии атома электроны заполняют наиболее низкие энергетические уровни. Выше их расположены вакантные орбитали. Возбужденный атом при столкновениях с другими атомами или в результате электромагнитного излучения теряет избыточную энергию, испуская видимый свет, инфракрасное, ультрафиолетовое или рентгеновское излучение. По спектру этого излучения можно судить о форме орбиталей, их энергии и т. д. Такова информация, которую несет в себе каждая клетка таблицы Менделеева.

107 элементов включает она в себе сегодня. 89 элементов обнаружены в природе, а Tc, Pm, At и Fg в основном получают искусственно, хотя ничтожное количество Tc, Pm, Fg и Np содержится в природных урановых рудах. Из 107 элементов уже

75 в нужном количестве добываются и используются в народном хозяйстве нашей страны. А ведь перед Октябрем «вполне доступными» в России были лишь Na, Ca, Ba, Si, Al, Cu, Ag, Hg, Pb, Mn, Cr, Cl, P и Fe — всего 14 элементов.

СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ КАК ОДНА ИЗ ВАЖНЫХ СТРАНИЦ ИСТОРИИ ГЕОХИМИИ

Становлению геохимии как науки в высокой степени способствовали успехи в области экспериментальной минералогии и моделирования процессов природного минералообразования.

В этом отношении весь прошлый век, как никакой из предшествовавших ему, был веком синтеза минералов. В развитии минералогии это была своеобразная смена наблюдений экспериментом. И хотя многочисленные попытки синтезировать минералы были предприняты еще в XVIII в. М. В. Ломоносовым, который провел около 4000 опытов, пытаясь получить искусственные минералы, они не увенчались успехом, ибо в то время науке было известно всего лишь 17 химических элементов, а в числе неизвестных находились самые распространенные в земной коре O, Si, Al, Mg, Na, K, H.

Начало экспериментальным исследованиям в XIX в. было положено Дж. Холлом, которому удалось в 1801 г. простым нагреванием в запаянном стволе ружья превратить мел в кристаллический мрамор.

В 1823 г. Ж. Гей-Люссак осуществил гидролиз хлорного железа парами воды и получил широко распространенную в природе окись железа (гематит).

В середине XIX в. большую известность получили эксперименты Г. А. Добре. По его словам, ему удалось синтезировать брукит, кварц, апатит, касситерит, периклаз, цинкит, оливин, гранат, турмалин, топаз и др. Однако другой французский исследователь, А. Сент-Клер Девиль, химик по образованию, кроме синтеза касситерита не смог повторить результатов Добре и тем самым поставил под сомнение их достоверность.

В 70—80-е гг. XIX в. больших успехов достиг русский ученый И. И. Лемберг. В лаборатории Дерптского университета (ныне г. Тарту, Эстонская ССР) ему удалось синтезировать анальцит, лейцит, калиофилит, канкринит, пектолит, скаполит и другие минералы.

В последние десятилетия XIX в. важные исследования во Франции провели Ф. Фуке и О. Мишель-Леви. В знаменитой своими научными результатами маленькой лаборатории в «Эколь де Франс» была исследована кристаллизация сухих силикатных расплавов. Были получены важные породообразующие минералы олигоклаз, лабрадор, нефелин, лейцит. Эксперимент последовательно и логично подводил, таким образом, к синтезу горных пород. И не случайно, по-видимому, в той же

лаборатории Фуке молодой В. И. Вернадский синтезировал силлиманит и разработал основы классической теории строения алюмосиликатов (1891). В это же время немецкий минералог К. Дёльтер синтезировал многочисленные сульфиды (пирит, пирротин, галенит, киноварь, ковеллин, халькопирит, борнит, бурнонит и др.).

В конце прошлого века русский ученый К. Д. Хрущёв получил кварц, тридимит, магнезиальную слюду, роговую обманку, циркон. Имеются указания, что ему удалось синтезировать алмаз. Другой русский ученый, А. Морозевич, в Варшавском университете получил кристаллы искусственных корунда, силлиманита, энстатита, авгита, содалита, кордиерита. В Петербургском университете П. А. Земятченский в 1896 г., воздействуя на каолин раствором хлористого калия, впервые получил мусковит.

Таким образом, уже к началу XX в. эксперимент в минералогии показал реальную возможность лабораторного воссоздания геохимических условий природного минералообразования. Тем самым был заложен краеугольный камень новой науки о Земле — геохимии.

В 1904 г. в Вашингтоне была создана знаменитая геофизическая лаборатория Карнеги, в которой талантливые экспериментаторы Н. Боуэн, Е. Мори, Дж. Шерер, Дж. Грейг и другие исследовали многочисленные системы из двух, трех и четырех соединений-компонентов, соответствующих важнейшим породообразующим минералам. Эти работы осветили многие вопросы, оставшиеся в экспериментах XIX в. непонятыми (инконгруэнтное плавление, эвтектика, последовательность кристаллизации силикатов, кристаллизационная дифференциация магм, ликвация и многое другое). Достижения ученых лаборатории Карнеги стали возможны потому, что большинство экспериментов проводилось в контролируемых условиях с обязательным использованием и обоснованием результатов методами физической химии и термодинамики.

Синтез минералов, исследование фазовых равновесий в бинарных, тройных и более высококомпонентных системах, моделирование процессов минералообразования в XX в. достигли огромных масштабов. В наши дни в промышленных количествах синтезируются пьезокварц и ювелирно-окрашенные разновидности этого минерала, фельдшпатоиды, цеолиты, слюды, корунд, гранаты, изумруд, малахит, сульфиды и сотни других минералов. В течение получаса на глазах человека при температуре 1500 °С и давлении около 75 кбар (1 кбар=10⁵ кПа) вырастают кристаллы алмаза, тысячелетиями оправдывавшего свое имя «неодолимый».

Экспериментальная минералогия и петрология воспроизводят сегодня многие природные процессы — альбитизацию, выщелачивание, метасоматоз (Н. И. Хитаров, К. Менерт,

И. А. Островский, Х. Йодер, А. Рингвуд и многие другие). На очереди воспроизведение таких важных в теоретическом и практическом значении природных процессов перераспределения минерального вещества земных недр, как грейзенизация, березитизация, хлоритизация, лиственитизация, пропилитизация, соссюритизация, аргиллизация, алунитизация и др.

Таким образом, эксперимент и моделирование позволили геохимии стать одной из наиболее аргументированных точным и воспроизводимым опытом отраслей геологии.

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ КАК БЛИЖАЙШАЯ ПРЕДЫСТОРИЯ ГЕОХИМИИ

Выше мы отметили, что геохимия родилась из минералогии. Проследим более внимательно за тем, как это происходило.

Попытки человека понять и объяснить происхождение минералов и горных пород, их генезис и природу составляющих их веществ уходят в глубину веков.

Уже великий ученый эпохи Возрождения Г. Агрикола (1494—1555) пытался объяснить происхождение минералов и критически рассматривал существующие гипотезы. В его время считалось, что в природе существует всего лишь шесть металлов. Из них золото образуется под действием Солнца (таков его генезис), серебро — под действием Луны, а жидкое серебро, т. е. ртуть, — под действием Меркурия, медь — под прямым влиянием Венеры, а железо — Марса (бога войны); свинец — двух сортов: белый образуется в результате влияния Юпитера, черный — Сатурна. Агрикола показал, что металлов в природе значительно больше, ибо ртуть — это не жидкое серебро, а самостоятельный металл, так же как пепельный свинец — самостоятельный металл висмут, черный свинец — настоящий свинец, а белый свинец — это олово.

Генетическая концепция Агриколы выглядела следующим образом. Вследствие размывающего действия подземных вод в земле образуются трещины и щели. С течением времени они заполняются землей, отвердевающими растворами, камнями, металлами и прочими веществами. Все они отложились из растворов, протекавших по трещинам. Камни образуются, по Агриколе, благодаря определенным соотношениям тепла и сухости, холода и влаги.

В XVIII в. в минералогии возникли два самостоятельных направления: морфолого-описательное и химико-генетическое. Родиной первого была Франция. Богатейшие собрания естественных кристаллов-минералов в руках таких выдающихся исследователей, как Р. Аюи (1743—1822) и Ж. Роме де Лиль (1736—1790), явились основой для создания точной науки — кристаллографии. Точнейшие измерения гранных углов кри-

сталлов, открытие закона целых чисел, исследование спайности минералов, детальное описание форм кристаллов, изучение физических признаков — вот то главное, чем занимались представители морфолого-описательного направления в минералогии. Выдающимся представителем этого направления во Фрейберге (Саксонии) был А. Г. Вернер (1750—1817). Морфолого-описательные исследования в известной степени оттеснили изучение генезиса минералов на второй план. И родиной химико-генетического направления в минералогии оказалась Россия.

Возникновение и развитие химико-генетического направления в минералогии связано с выдающейся ролью М. В. Ломоносова (1711—1765). В противоположность Вернеру в области геологии и минералогии Ломоносов не был кабинетным ученым. Он «наблюдал минералы и минеральную жизнь Земли не только на оторванных от нее образцах коллекций, а познавал ее на месте и не раз в своих работах подчеркивал значение наблюдений в рудниках... Чувство единства совершающихся сейчас на Земле процессов с былым Земли проникает всю мысль Ломоносова и делает его наблюдения в этой области нам близкими и понятными» [Вернадский В. И., 1911]. Он одним из первых подметил то главное, что характеризует минерал наиболее полно и точно, — химический состав. Именно химический состав обуславливает все свойства минерала. И поэтому могущественной химии посвящает свои знаменитые стихи Ломоносов:

В земное недро ты, Химия,
Проникни взора остротой.
И что содержит в нем Россия
Драги сокровища, открой.

Но минералы не вечны, как не вечно все на Земле. И Ломоносов требовал: «Для различия камней должно вступить в натуральную историю о минералах». А ведь история минералов и есть их генезис.

Таким образом, познание химизма и генезиса минералов и пород, по Ломоносову, являлось важной составной частью минералогии как науки. К сожалению, многие прогрессивные идеи великого ученого не были поняты современниками, они «оказали на них влияние, быстро исчезнувшее из сознания» [Вернадский В. И., 1911].

В результате становления минералогии как науки со своими задачами и методами в начале XIX в. от нее обособились палеонтология, несколько позже кристаллография и, наконец, петрография. По своим задачам минералогия XIX в. становится почти современной минералогией. Однако методами ее исследования по-прежнему были преимущественно методы кристаллографические. Этому способствовали выдающиеся открытия в области кристаллографии Р. Аюи, С. Вейса, О. Браве и др. И с середины прошлого века кристаллографическое содер-

жание в минералогии снова становится определяющим. Это произошло, несмотря на классические работы И. Я. Берцелиуса (1779—1848), создавшего в 1825 г. химическую классификацию минералов, работы его ученика Э. Мичерлиха (1794—1863), открывшего в 1819 г. и исследовавшего явления изоморфизма, и ранние работы Г. Чермака (1836—1927), установившего химическую конституцию многих минералов.

В России химико-генетическое направление и после смерти Ломоносова развивалось благодаря выдающимся трудам В. М. Севергина (1765—1826) и Д. И. Соколова (1788—1852) — ярких питомцев Горного института. Этого нельзя сказать о более поздних его воспитанниках.

Так, знаменитый минералог прошлого века Н. И. Кокшаров (1818—1892), автор многочисленных трудов, являлся уже явным представителем победившего на Западе морфолого-описательного направления в минералогии. В конце жизни, однако, Кокшаров изменил свое отношение к минералогии как к науке чисто описательной. В знаменитой программной статье, названной им «Предмет минералогии, краткая ее история, кристаллы как настоящие индивидуумы неорганической природы» [1876 г.], он пришел к выводу, что наиболее существенным для кристаллов-минералов является их жизнь: история возникновения, существования и гибели. Кокшаров заключал статью следующими замечательными словами: «...Если бы мы согласились: 1) Разуметь под именем жизни индивидуумов в здоровом их состоянии не что иное, как только их существование в нормальном виде, т. е. при полном совершенстве свойств их... 2) Под именем болезни разуметь то состояние индивидуумов нашего мира, при котором часть присущих им свойств сделалась ненормальной. Наконец: 3) Под именем смерти разуметь состояние, при котором почти все нормальные внутренние свойства индивидуумов изменились или парализовались и осталась только одна наружная форма, с уничтожением которой следует неминуемо разрушение индивидуума. То индивидуумы всех трех царств природы, т. е. насекомые, растения и кристаллы подвелись бы тогда под один общий уровень, и мы были бы вправе сказать: животные и растения живут жизнью органической, а кристаллы — жизнью неорганической» (разрядка моя.— В. Б.).

Эти слова замечательны! Они принадлежат ученому, который десятилетиями изучал одну лишь форму кристаллов, их грани, углы и их симметрию, ученому, который считал, что самым важным является исследование идеально образованного многогранника, и который был убежден, что все, что представляет собой отклонение от идеальной формы, — минеральные уроды, не заслуживающие внимания! И вот в конце жизненного пути этот ученый пришел к выводу противоположному. Оказывается, кристаллы прежде всего замечательны тем, что

они живут своей собственной жизнью, так, как живут своей собственной жизнью растения и животные.

Этот вывод Кокшарова для своего времени был неожиданным. Он не сразу дошел до сознания минералогов прошлого века. И 70—80-е гг. XIX в. по-прежнему характеризуются преобладанием работ морфолого-описательного плана.

На фоне такого состояния минералогии в конце прошлого века вырисовывается выдающаяся деятельность человека, который вывел минералогию из образовавшегося тупика. Это был В. И. Вернадский. Современная *генетическая минералогия* подготовлена его трудами.

Столетиями задачи минералогии сводились к тому, чтобы детальнейшим образом описать свойства минералов. По Вернадскому же, задачей современной ему минералогии было познание жизни минералов, познание природных химических процессов, создающих минералы. В историю минералогии Вернадский вступил, таким образом, вслед за Ломоносовым и Севергиным, великим реформатором, создателем принципиально нового, генетического, направления.

Заканчивая этот краткий обзор, следует заметить, что познание генезиса минералов и в наше время предполагает самое широкое внедрение детальных методов исследования физических свойств и химического состава минералов: масс-спектрометрии, радиоспектроскопии, радиоактивационных, люминесцентных, термографических, термометрических и многих других. Однако все эти методы используются ныне не ради получения констант и фактов как таковых, а служат более полному и глубокому познанию условий образования (генезиса) минералов, т. е. геохимических условий процессов минералообразования.

ОФОРМЛЕНИЕ ГЕОХИМИИ КАК САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ОТРАСЛИ ЗНАНИЯ

А. Е. Ферсман [1933 г.] писал: «Геохимия есть оформленный и объединенный в единое целое вывод из огромной творческой работы химиков, минералогов и геологов, опирающийся на двухсотлетнюю историю научной мысли, этапами которой в XVIII—XX веках были: Ломоносов (Петербург) — Менделеев (Петербург) — Кларк (Вашингтон), а в наши годы бурных научных исканий: Гольдшmidt и Вернадский». Это сказано весьма справедливо. Роль Ломоносова и Менделеева выше кратко уже была отмечена, так же кратко остановимся на вкладе в развитие геохимии Кларка, Гольдшmidtа и Вернадского.

В 1883 г. Ф. У. Кларк (1847—1931) назначается главным химиком геологической службы США. В этой должности он находился до 1924 г., т. е. более 40 лет, целенаправленно

руководя огромной химико-аналитической работой большого коллектива.

В 1889 г. вышла его знаменитая работа «The relative abundance of chemical elements» («Распространенность химических элементов»), явившаяся первой сводкой наших знаний о химическом составе земной коры. Приведенные в ней данные уточняются по сей день, однако порядок распространенности важнейших элементов в земной коре — O, Si, Al, Ca, Mg, Fe, K, Na и др. — остается практически неизменным (табл. 16.1).

Но Кларк знаменит не только тем, что впервые в науках о Земле определил средние содержания элементов в земной коре («кларки» элементов). Кларку принадлежат интересные мысли и о происхождении самих элементов.

В 1889 г. он писал: «Если... мы примем, что элементы развились из одной изначальной формы вещества, их относительная распространенность наводит на мысль... что процесс эволюции, кажется, проходил медленно до образования кислорода. В этой точке процесс проявил максимум своей энергии, и стоящие за ним элементы, образующие устойчивые окислы, были легко созданы в наибольших количествах. Из этого предположения нехватка (дефицит) элементов после железа становится отчасти понятной...»

Ниже мы увидим, как тесно перекликаются эти мысли Кларка с современными представлениями о происхождении химических элементов.

А вот как понимал Кларк в 1924 г. содержание геохимии, в создании которой он принял столь деятельное участие. «Каждая порода может быть рассмотрена для настоящих целей (для геохимии.— В. Б.) как химическая система, в которой различные агенты (действия) могли произвести химические изменения. Каждое такое изменение предполагает нарушение равновесия с последующим образованием новой системы, которая в новых условиях становится более устойчивой. Изучение этих изменений и есть область геохимии. Определить, какие изменения возможны, когда и как они проявятся, наблюдать явления, которые вызывают их, и отмечать их конечный результат, и есть функции геохимика... С геологической точки зрения твердая кора Земли есть главный объект изучения, и реакции, которые имеют место в ней, могут быть удобно классифицированы в трех главных направлениях: первое — реакции между существенными составляющими земной коры самой по себе, второе — реакции, обусловленные взаимодействием с водной оболочкой, третье — реакции, вызванные действием атмосферы» [цит. по кн.: Mason B., 1966].

В конце XIX — начале XX в. формируется геохимическая школа в Норвегии. Она была представлена известными петрографами И. Фогтом и В. Брёггером и знаменитым норвежским геохимиком В. М. Гольдшмидтом (1888 — 1947). Докторская

диссертация Гольдшмидта (1911) была посвящена исследованию явлений контактового метаморфизма в окрестностях Кристниани. Именно здесь он сформулировал свое знаменитое минералогическое *правило фаз*, согласно которому в природе при изменяющихся температуре и давлении число фаз (минералов) определяется числом участвующих в реакции компонентов (окислов). Несколько позже кристаллохимические исследования Гольдшмидта вылились в его не менее знаменитую концепцию ионных радиусов и основанное на этой концепции учение об изоморфизме. А на основе концепции изоморфизма были разработаны и в 1937 г. опубликованы «Принципы распределения химических элементов в минералах и горных породах», не потерявшие своего значения и в наши дни.

В. М. Гольдшмидт следующим образом сформулировал задачи геохимии: «Основной целью геохимии, с одной стороны, является количественное определение состава Земли и ее частей, и, с другой, открытие законов, которые контролируют распределение отдельных элементов. Разрешать эти проблемы геохимику требуется всесторонним сбором данных по земным материалам, таким как горные породы, воды и атмосфера, он также использует анализы метеоритов, астрофизические данные по составу других космических тел и геофизические данные по природе земных недр. Много ценной информации вытекает из лабораторного синтеза минералов и исследования способов их образования и условий их устойчивости».

Развитие геохимии в XX в. в нашей стране неразрывно связано с именами В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана, Ф. Ю. Левинсон-Лессинга, Н. В. Белова, Д. С. Коржинского, А. П. Виноградова, А. Г. Бетехтина, К. А. Власова, А. А. Саукова, В. В. Щербины, А. И. Тугаринова и ряда других выдающихся ученых.

Остановимся кратко на выдающемся вкладе в развитие геохимии лишь одного В. И. Вернадского (1863—1945). Годы учебы Вернадского в Петербургском университете совпали с расцветом педагогической деятельности выдающихся естествоиспытателей Д. И. Менделеева и А. М. Бутлерова, Н. А. Меншуткина и А. Н. Бекетова, И. М. Сеченова и А. А. Иностранцева, лекции которых он с огромным интересом посещал. Особенно сильное влияние на молодого Вернадского оказал исследовательский талант В. В. Докучаева, заведовавшего кафедрой минералогии, по которой специализировался Вернадский.

Исследуя почвы, Докучаев подходил к ним как глубокий натуралист-философ, диалектически рассматривавший эти природные образования и понимавший их как результат сложного закономерного взаимодействия мертвой (косной) природы — горных пород и населяющих ее живых организмов. «Почва, — учил Докучаев, — это такое естественноисторическое, вполне

самостоятельное тело, которое, одевая земную поверхность сплошной пеленой, является продуктом совокупной деятельности сложных почвообразователей: грунта, климата, растительных и животных организмов, возраста страны, а отчасти и рельефа местности».

В уме студента-минералога Вернадского учение Докучаева преломлялось в потребность понять: а как же проявляется многообразие меняющихся условий природы, в которых находится минерал, на состав минерала, его свойства, парагенезис? Ответ на такого рода вопрос мог быть только один: минерал живет своей собственной жизнью и, как всякое химическое соединение, в новых условиях изменяется во времени в новое по составу и свойствам соединение. Поэтому становилось ясным, что минералогия должна стать наукой, изучающей историю минералов земной коры от момента их рождения до момента гибели (т. е. до превращения в новые соединения). А коль скоро минералы есть продукты природных химических процессов, то в задачу такой новой минералогии должно входить изучение не только продуктов (минералов) этих процессов, но и самих природных минералообразующих процессов, их химизма. Таким образом, минералогия — это химия Земли, приходил к заключению Вернадский.

В 1891 г. вышла в свет магистерская диссертация Вернадского «О группе силлиманита и роли глинозема в силикатах». Эпиграфом к ней Вернадский поместил знаменитые слова И. Я. Берцелиуса [1822 г.]: «Минералогия — как учение о неорганических соединениях, составляющих наш земной шар, — является лишь частью химии, на данных которой она всецело и исключительно основывается».

Этот главный принцип — понимание минералогии как химии Земли — Вернадский положил в основу преподавания минералогии в Московском университете в 1890—1910 гг. С первых же дней, как он сам об этом писал, «положив в основу своей работы широкое изучение минералогических процессов земной коры», Вернадский «обратил основное внимание на процесс, а не только на исследование продукта процесса (минерал), на динамическое изучение процессов, а не только на систематическое изучение их продуктов, причем после некоторых колебаний остановился для своей исследовательской работы главным образом на минералогии, а не на кристаллографии» (разрядка моя. — В. Б.). Это был принципиально новый подход к минералогии. Минералогия становилась историей природных химических соединений — минералов, т. е. *введением в геохимию*. О самой геохимии Вернадский [1934 г.] писал: «Геохимия научно изучает химические элементы... Она изучает их историю, их распределение и движение в пространстве — времени, их генетические на нашей планете соотношения».

Так, проследивая судьбы атомов кислорода — самого распространенного элемента земной коры, — Вернадский отметил удивительный, никем ранее еще не отмеченный факт: весь свободный кислород атмосферы — продукт жизнедеятельности живого вещества Земли. И это в условиях, когда тысячи реакций окисления и распада того же живого вещества, окисления огромных количеств многовалентных атомов Fe, Mn, Cr, S и других элементов поглощают гигантские количества кислорода.

Удивительной в истории жизни на Земле оказалась роль Si, Ca, Mn, Fe. Судьбы этих элементов тесно переплетались с судьбами биосферы Земли. Глубокие исследования на стыке геологии, биологии, палеонтологии и открытие планетарной роли живого вещества в истории Земли привели Вернадского к созданию в середине 20-х гг. нашего столетия новой науки — *биогеохимии*, и нужно сказать, что мы только сейчас начинаем понимать истинное значение этой науки.

Наконец, нельзя не отметить исключительной роли Вернадского в своевременной, поразительно точной и мудрой оценке роли радиоактивных элементов в жизни и судьбах человечества. В 1911 г., через 13 лет после открытия явления радиоактивности А. Беккерелем, Вернадский писал: «...Несмотря на медленный ход применения к жизни огромных источников радиоактивной энергии, едва ли был в истории человечества момент, когда бы больше оправдывались затраты государственных средств в стадии предварительных исследований, чем вновь открытая область науки. Ибо здесь характер открывающихся перед человечеством возможностей, в случае своего даже частичного осуществления, должен самым могущественным образом отразиться на общественной и государственной жизни. Группы лиц, в руках которых сосредоточились бы значительные количества радия, неизбежно должны получить власть и могущество, по величине едва ли сравнимые даже с теми формами общественного значения, какие выпадают на долю владельцев золота, земли или капитала. К рудам и запасам радия едва ли могут без коренных изменений применяться юридические нормы, выработанные по отношению к другим материальным телам или формам энергии, ибо в явлениях радиоактивности мы имеем дело с огромными эффектами ничтожных масс».

Как поразительно актуальны эти слова Вернадского в наши дни! Как непосредственно перекликаются они с титанической борьбой нашего государства за мир, за устранение угрозы ядерной катастрофы!

СОДЕРЖАНИЕ СОВРЕМЕННОЙ ГЕОХИМИИ

Еще недавно общепринятым было мнение, что геохимия — это химия Земли. Но в 1968 г. человек ступил на Луну, взял ее вещество, доставил на Землю и подвергнул необычайно деталь-

ному всестороннему изучению. Геохимия с этого момента может рассматриваться всего лишь как наиболее изученная часть более общей космохимии.

Поэтому *космохимию* сегодня можно определить как науку о химическом составе Земли, планет и Вселенной в целом, а *геохимию* — как науку о законах распределения элементов на Земле, как науку о причинах концентрации и рассеяния элементов в различных геосферах Земли, при разного рода геологических, биогеохимических, а ныне и антропогенных процессах и событиях.* Геохимия теснейшим образом связана с космохимией, являясь, по существу, лишь важной составной частью последней.

Итак, коротко говоря, геохимия в наши дни — это наука об истории и судьбах атомов и их соединений на нашей планете.

Но это лишь самое общее определение современной геохимии. Ниже мы увидим, как разрослась, дифференцировалась геохимия в последние десятилетия, как много проблем она охватывает ныне.

Судьбы атомов большинства элементов на Земле в той или иной степени связаны с судьбами минералов. Поэтому изучение истории химических элементов Земли особенно удобно вести на основе углубленного изучения и понимания минералов, их свойств, состава и генезиса. Геохимия, как уже отмечалось, выросла из минералогии и остается теснейшим образом связанной с ней!

Современная геохимия по областям ее интересов в геосферах Земли делится на: атмогеохимию, гидрогеохимию, биогеохимию, литогеохимию, геохимию эндогенных, экзогенных и метаморфогенных процессов, геохимию океана, мантии и др.

Известны попытки и более дробного деления геохимии. На пример, в наше время интенсивно разрабатываются разделы, посвященные геохимии отдельных элементов (Be, B, U, рассеян-

* Перемещение и перераспределение химических элементов в геосферах Земли, планет и в космосе А. Е. Ферсман [1923 г.] назвал *миграцией*. Элементы могут мигрировать в составе твердых фаз (метеориты, механические осадки, осыпи, гидро- и аэрозоли и др.), в виде атомов, ионов, молекул и коллоидных частиц в расплавах, растворах, газовых струях. Миграционная способность элементов зависит не только от их природы, но и от их состояния в породе, минерале, в растворе, расплаве, газе, в живом организме, а также от физико-химических условий среды, в которой они находятся. Ниже, в гл. 9, 10 и последующих, даны примеры миграции элементов, приводящие к их концентрации или рассеянию. Здесь же необходимо подчеркнуть, что в одном и том же минерале один и тот же элемент может находиться и в виде изоморфной примеси, и в составе твердых или газовой-жидких включений, и в составе вростков тех или иных фаз, и в виде сорбированных примесей и т. д. Поэтому знание форм нахождения элемента в породе, в минерале, в живом организме и их соотношения имеет важное теоретическое и практическое значение, ибо миграционная способность атомов в каждом из названных состояний будет конечно неодинаковой.

ных элементов, W и др.), а также геохимии различных полезных ископаемых и их поисков (рудопоисковая геохимия, гидрогеохимия). Появляются обширные исследования, посвященные аналитической геохимии, геохимии изотопов, ядерной геохимии и другим разделам науки. Наконец, нельзя не отметить работ, посвященных исследованию геохимии ландшафта, геохимии редких и рассеянных элементов в почвах и др. Так, общие черты геохимии вольфрама были разработаны на кафедре геохимии Ленинградского университета в период подготовки к III Всесоюзному совещанию по минералогии и геохимии вольфрамовых месторождений СССР. Это совещание проводилось в 1971 г. в Ленинграде.

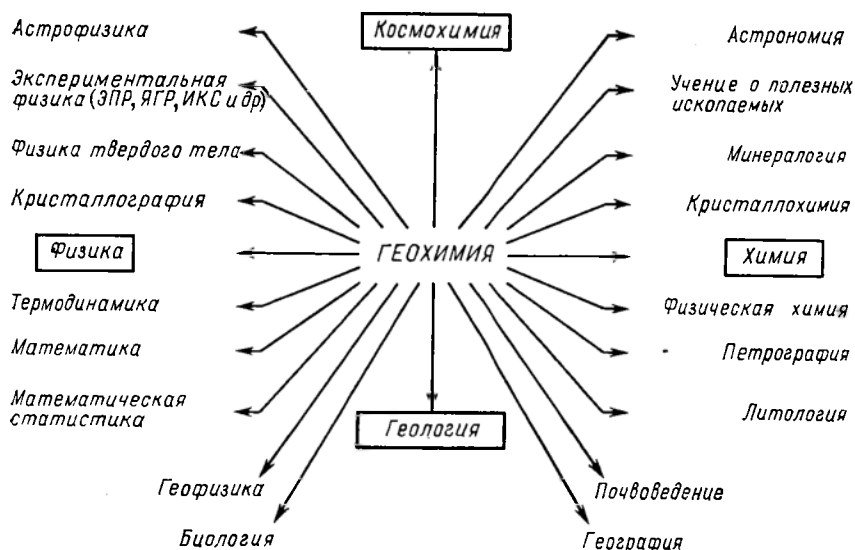
Как правило, новые разделы геохимии возникают вследствие практических потребностей народного хозяйства.

На стыке физической химии и геологии на наших глазах формируется физическая геохимия, изучающая физико-химические процессы в Земле и на Земле — природные фазовые реакции. Ее достижения уже широко используются минералогией, петрологией, учением о месторождениях полезных ископаемых, гидрогеологией, учением о глубинных зонах Земли. В становлении физической геохимии ведущую роль сыграли труды советских (А. Н. Заварицкого, Д. С. Коржинского, Н. В. Белова, В. А. Николаева, В. С. Соболева и др.) и зарубежных (А. Рингвуд, Г. Смит, В. Файф, К. Краускопф, Р. М. Гаррелс, Ч. Я. Крайст и др.) ученых. Достижения физической геохимии широко используются генетической минералогией.

В целом же геохимия в наши дни в той или иной степени контактирует почти с двумя десятками дисциплин (фиг. 1.1). Из приведенной схемы видно, что геохимия особенно тесно связана с геологией, космохимией, химией и физикой.

Нельзя не отметить и того, что современная геохимия пронизана идеями материалистической философии. При этом по широте охвата объектов исследования геохимия в известной степени является философией геологии, а точнее ее диалектикой. Поясним это одним примером.

Со времен работ Ферсмана принято считать, что судьбы атомов всех элементов определяются прежде всего имманентно присущими им вечными и определенными свойствами. В философском плане подобного рода утверждение есть механистический детерминизм. И происходит он из забвения того очевидного факта, что атомы не существуют вне среды, их окружающей, каковой бы она ни была: будь то межзвездное пространство, или плазма, или магматогенный расплав-раствор, или плотнейшая упаковка атомов в кристаллической структуре минерала. Во всех этих и других случаях атом взаимодействует со средой и среда нередко оказывает на атом более сильное влияние, чем отдельный атом воздействует на эту среду. В природном химическом процессе, в процессе минералообразования,



1.1. Положение геохимии среди родственных ей естественных дисциплин.

условия T , p , μ , pH очень часто в корне меняют индивидуальные свойства атомов. Поэтому недопустимо геохимию элемента, т. е. историю его атомов в пространстве и времени, выводить из какого-то одного свойства атомов, определенного в данных условиях, будь то: его атомная масса, строение электронной оболочки, размеры ионного радиуса, энергия кристаллической решетки, тип связи, потенциалы ионизации, электроотрицательность или что-то другое. Все эти свойства атомов в разных геосферах Земли, конечно, не одинаковы. Более того. И сами атомы, и их свойства не вечны во времени. Поэтому понять и оценить свойства атомов можно лишь в конкретных условиях Земли, ее геосфер, или космоса. Геохимику следует знать эти условия, а не строить иллюзорные «теории», якобы объясняющие повсеместное поведение элемента, исходя из положения его в таблице Менделеева, или из строения электронных оболочек, или из значения электроотрицательности, размеров ионно-атомных радиусов и т. д.

Приписывать атомам химических элементов «вечные», раз навсегда данные природой, неизменные свойства — это значит не понимать существа геохимии, не понимать ее диалектики.

Нельзя не вспомнить в связи с этим знаменитые слова В. И. Ленина: «Ставить... вопрос вне исторически конкретной обстановки значит не понимать азбуки диалектического материализма» [Полн. собр. соч., т. 14, с. 2]. Эти слова в полной мере относятся к нашей науке.

Итак, что же общепризнанно в геохимии наших дней, в каких направлениях развивается ныне ее содержание?

Среди многих проблем, составляющих содержание общей или теоретической геохимии второй половины XX в., нельзя не отметить:

1) количественное и качественное распределение химических элементов на Земле — в геосферах, в отдельных регионах, провинциях, массивах, породах, минералах;

2) количественное и качественное распределение химических элементов в космосе. Исследование вещества метеоритов, Луны, Венеры, Марса и других планет и небесных тел;

3) химизм природных процессов минералообразования. Моделирование этих процессов в лабораторных условиях;

4) законы распределения элементов по фазам при различных геохимических процессах. Исследование формы нахождения элементов в минералах;

5) типоморфизм минералов, т. е. история минералов, записанная на них самих и проявляющаяся через их состав, микропримеси и свойства (цвет, спектры люминесценции, спектры поглощения, спектры ИК, ЭПР, ЯГР, ЯМР, кривые ДТА и пр.);

6) изотопная геохимия с ее возможностями определять возраст минералов, пород, формаций, устанавливать источники вещества и их природу;

7) рациональное (комплексное) использование земных ресурсов, предотвращение загрязнения геосфер, проблема охраны окружающей среды.

Все эти вопросы обсуждаются и решаются геохимией, ибо все они отражают законы миграции вещества во взаимодействующих геосферах Земли.

Для решения перечисленных теоретических проблем геохимия наших дней вооружена могучими методами исследования.

Бурному развитию геохимии в высокой степени способствует ее прикладное, поисковое значение. Геохимические методы поисков полезных ископаемых основаны на исследовании закономерностей распределения химических элементов в литосфере, гидросфере, атмосфере и биосфере. Суть их состоит в том, что местное среднее содержание химических элементов в горных породах, почвах, растениях, природных водах, нижних слоях тропосферы вне месторождений характеризует геохимический фон, близкий к соответствующим для этих пород, вод, почв, слоев атмосферы кларкам. Возле месторождений полезных ископаемых эти содержания резко возрастают, образуя геохимические аномалии. Они обусловлены первичными и вторичными ореолами и потоками рассеяния элементов в процессе сложного «многостадийного» формирования месторождения и обычно следующих за этим многообразных изменений. К сожалению, лишь немногие аномалии сами по себе однозначно

указывают на наличие в области их распространения промышленных месторождений. В большинстве случаев геохимические аномалии представляют собой всего лишь результат имевшего место перераспределения земного вещества в данном месте вследствие тех или иных многообразных прошедших когда-то геологических, биогеохимических или антропогенных процессов. Поэтому оценка геохимических аномалий требует глубокого понимания геологии, петрологии, минералогии данного региона, его геологической истории и, конечно, знания теоретических основ геохимии и возможностей методов, ею используемых.* Литохимическая съемка, атмосферическое, гидрохимическое и биогеохимическое опробование уже привели к открытию и у нас, и за рубежом многих месторождений полезных ископаемых. Открытия эти непрерывно продолжаются. Но прикладная геохимия кроме поисков месторождений полезных ископаемых широко используется также при разработке месторождений полезных ископаемых, при решении проблем рудничной геологии, при комплексном использовании руд. Геохимические индикаторы привлекаются для решения кардинальных геологических проблем. А радиологические методы определения абсолютного возраста уже давно способствуют решению проблем геохронологии, стратиграфии, магматизма и металлогении.

Таким образом, теоретические положения геохимии имеют прямой выход в практику, а практические успехи поисковой, рудной и рудоперерабатывающей геохимии в свою очередь способны обогащать и развивать содержание и методы общей геохимии.

Сказанное можно иллюстрировать следующим примером. У геохимии наших дней есть одна очень важная проблема — установление реальных источников минерального и в том числе рудного вещества. Проблеме этой посвящена огромная литература, и для решения ее проводятся многочисленные научные и поисковые производственные исследования. Существует множество гипотез, пытающихся объяснить образование и накопление рудного (минерального) вещества действием космических, биогенных, экзогенных, метаморфогенных, эндогенных вплоть до подкорковых и мантийных факторов.

Однако обилие гипотез пока не облегчает трудного положения с непрерывно уменьшающимися в недрах запасами металлов, минеральных удобрений, горючих ископаемых. Особенно остро вопрос стоит с запасами Au, Ag, платиноидов, Cu, Pb, Zn и некоторых других металлов. При непрерывно растущих объемах добычи ныне известных месторождений этих элементов

* Л. Н. Овчинников и С. В. Григорян [1968 г.] в связи с этим совершенно справедливо заметили, что «эффективность геохимических работ (поисковых.— В. Б.) следует оценивать не по числу выявленных, а по числу надежно расшифрованных самими геохимиками аномалий» [с. 16].

может хватить всего лишь на 20—40 лет [Барабанов В. Ф., 1979].

Геохимические же исследования показывают, что элементы, практически все от Н до U, в тех или иных количествах находятся всюду, в любом веществе, в любой породе, в любом минерале. Общеизвестно также, что месторождения определенных руд связаны с определенным типом природных геохимических процессов. Это обстоятельство позволяет уже сегодня поставить вопрос: не состоит ли сущность этих геохимических, например гидротермальных, процессов в высвобождении и мобилизации атомов из первично рассеянного по минеральным фазам состояния и последующей их концентрации в виде вновь образованных (рудных) фаз? Ведь в 1 км³ среднего по составу гранита рассеяно более 90 тыс. т Pb, 100 тыс. т Zn, 230 тыс. т Rb, 12 тыс. т U и много других элементов.

Если бы это оказалось так, тогда перед геохимиками встала бы задача не искать гипотетические, никем никогда не наблюдавшиеся «ювенильные», «батолитовые», «мантийные» и прочие «источники» руд, а понять условия и химизм процесса, рассеянные атомы высвобождающего и скопления руды создающего. И в этом случае первостепенной важности вопросами, на которые геохимия должна ответить, были бы: форма нахождения элемента в минералах, природа минералообразующего раствора, форма переноса в минералообразующем растворе элементов и их соединений, влияние термодинамических параметров на изоморфную и кристаллохимически независимую емкость минералов, типоморфизм минералов.

Есть немало и других важных и пока не решенных задач. В качестве одной из первоочередных задач геохимии следует считать дальнейшее повышение чувствительности и точности используемых аналитических методов. Развитие микрохимических и колориметрических методов в последние 40 лет привело к резкому сокращению массы вещества, требуемого для анализа. Уже сейчас бывает достаточно 5—20 мг для анализа минерала. Известны случаи, когда полный анализ удавалось провести на пробе в 1 мг [Неу М. Н., 1973 г.]. Но, конечно, и это не предел. Современные микроанализаторы в навеске массой 10⁻¹¹ г могут определить содержания более 80 элементов. Нельзя не вспомнить и того, что Fm, Es, Md установлены Г. Сиборгом всего лишь на нескольких десятках атомов. Повышение чувствительности аналитических методов в геохимии может привести к коренному изменению наших представлений о распространенности и законах миграции атомов Au, Bi, Br, I, W и многих других элементов.

Научно-техническая революция во второй половине XX в. глубоко проявилась в геохимии. В последние десятилетия в нашей науке был достигнут особенно заметный прогресс. Он

связан прежде всего с разработкой и внедрением в геохимию новейших методов исследования. Так, в 1944 г. открытие в Казани Е. К. Завойским явления электронного парамагнитного резонанса положило начало новому разделу физики — радиоспектроскопии. В 1958 г. немецкий физик Р. Л. Мёсбауэр открыл явление резонансного поглощения гамма-квантов ядрами атомов Fe, Sn и других элементов без отдачи. Возникла и получила бурное развитие так называемая ядерная гамма-резонансная спектроскопия. Оба эти метода нашли себе широчайшее применение в общей и прикладной геохимии.

Развитие метода рентгеноспектрального анализа привело к созданию высокоэффективных рентгеновских микроанализаторов. Используя уже упоминавшийся закон Мозли и закон Брэгга $n\lambda = 2d \sin \theta$, где λ — длина волны рентгеновского излучения, d — межплоскостное расстояние в структуре исследуемого кристалла, θ — угол отражения рентгеновских лучей от плоских сеток кристалла и n — целое число, удалось создать компактные автоматизированные приборы, микрозонды, позволяющие, не разрушая исследуемого минерального вещества, на площади 1—3 мкм² в течение нескольких минут определить наличие любого из элементов от Li до U. Рентгеновские микроанализаторы, как правило совмещенные с ЭВМ, дают возможность производить количественный элементный анализ на столь малых по своим размерам объектах (микрозоны кристаллов, микровостки, структуры распада твердых растворов и т. п.), что обычно они никаким другим аналитическим методам недоступны. В этом отношении микрозондовый анализ является в наши дни одним из самых могущественных геохимических методов исследования минерального вещества.

Современная геохимия широко использует и другие точные методы — рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, инфракрасный и эмиссионный спектральный анализы, люминесцентный и спектрофотометрический методы исследования, изотопный анализ, пламенную фотометрию и деривато-термографию и многие другие. Из важных теоретических проблем, которыми занята современная геохимия, можно назвать, например, происхождение химических элементов, геохимию мантии Земли, геохимию процессов рудообразования, типоморфизм минералов, геохимию твердого тела.

ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Смысл, вкладываемый в понятие «элемент»,
менялся с развитием познания.

Краткий словарь по философии, 1982

Более чем 2,5-тысячелетняя история материалистического понимания мира берет свое начало с так называемой Милетской школы. Милетская школа — самая ранняя наивно-материалистическая школа, стихийно возникшая в древнегреческой философии VI в. до н. э. и впервые в истории поставившая «вопрос об устройстве мира в целом». Ее особенностью при этом была попытка свести многообразие мира к какому-то первоначальному, к чему-то единому, конкретному, телесному.

Основатель Милетской школы Фалес (624—547 до н. э.) первоосновой всех веществ считал воду. Согласно его учению, все окружающее нас произошло из воды и сама Земля, образовавшаяся путем сгущения воды, как поплавок, плавает в ней. Ветер вгоняет морскую воду в недра Земли, учил Фалес, она там нагревается и под давлением горных пород изливается в виде источников. В воду в конечном счете превращаются и все тела.

Ученик Фалеса Анаксимандр (ок. 610—546 до н. э.) источником всего сущего считал вечное, неопределенное и беспредельное начало (апейрон), находящееся в вечном движении. Мир, согласно Анаксимандру, возник из этого начала в результате вечной борьбы тепла и холода. Уже в этих мыслях Анаксимандра угадываются черты космогонических построений наших дней, хотя их разделяет 2,5 тыс. лет...

Согласно Анаксимену (ок. 588—ок. 525 до н. э.), третьему представителю Милетской школы, первоосновой всего сущего является воздух. Воздух — более тонкое вещество, не столь грубое, как вода Фалеса. Его сгущение и разрежение и есть причина образования предметов, из которых состоит мир. Воздух находится в непрестанном движении, при этом, разрежаясь, он выделяет тепло, а сгущаясь — холод. В результате сгущения воздуха некогда возникли Земля, моря и облака. Из земных испарений в свою очередь образовались небесные светила.

Древнегреческий философ Эмпедокл (ок. 490—ок. 430 до н. э.) в поэме «О природе» изложил стройное учение уже о четырех вечных и неизменных элементах, природу составляющих, — огне, воздухе, воде и земле. Согласно этому учению, при помощи Любви элементы природы соединяются между собой. Вражда, напротив, их разъединяет. В эпоху Любви все элементы слиты в единый однородный шар — Сферос. В период царства Вражды Сферос распадается на отдельные, обособленные элементы.

Великий древнегреческий философ-энциклопедист Аристотель (384—322 до н. э.) учил, что четыре стихии — земля, вода, воздух и огонь образуют единый вечный, находящийся в движении, мир. В этом мире земля и вода — стихии «тяжелые», движутся к центру Космоса, воздух и огонь — «легкие», движутся от центра Космоса к его периферии. В определенных условиях стихии способны переходить друг в друга. Первичными и основными качествами стихий, по Аристотелю, являются две пары противоположностей: теплое и холодное, сухое и влажное. «Теплое» есть то, что соединяет однородное и вытесняет постороннее. «Холодное» соединяет одинаково и однородное и разнородное. Более того, соединение сухого с холодным образует землю, холодного с влажным — воду, теплое с влажным — воздух, теплое

с сухим — огонь. В свою очередь, с влажностью связаны вязкость и мягкость, с сухостью — твердость и сыпучесть. Все эти свойства, по Аристотелю, связаны взаимопереходами. Где-то глубоко в недрах земля, вода, воздух и огонь, взаимодействуя между собой, образуют минералы. Медленно вызревая, они превращаются в руды. . .

Научно-философская система Аристотеля, обобщившая предшествующие системы знаний и внесшая в эти системы принцип развития, на долгие столетия обеспечила себе признание наиболее универсальной, живой системы.

Алхимики в VIII—IX вв. дополнили учение Аристотеля о четырех стихиях представлениями о горючести (носитель ее — сера), металличности (носитель — ртуть), свойственной, по их мнению, всем металлам. В средневековой алхимии, занятой поисками «философского камня», способного превращать обычные металлы в золото и серебро, «элькаэсте» — всеобщего растворителя и других магических средств, несмотря на наивные цели и нередкие случаи явного шарлатанства, были сделаны многочисленные подлинно научные открытия, подготовившие условия для возникновения науки о веществе и его превращениях — химии. Так, алхимикам удалось научиться выплавлять металлы из руд и открыть мышьяк, сурьму, цинк, фосфор, висмут; создать многие растительные и минеральные краски, стекла, эмали; получить металлические амальгамы и сплавы; открыть серную, соляную, азотную кислоты и царскую водку; научиться готовить щелочи, соли, лекарства. Особой заслугой алхимии следует считать разработку химических приемов и методов исследования вещества (кристаллизация, дистилляция, фильтрование, очистка, возгонка, осаждение и др.).

Многочисленные реальные успехи алхимии в области ремесленной и теоретической химии свидетельствуют о том, что каждая из ее отраслей в своей упорной опытной, практической деятельности с годами накапливала элементы, зачатки, обобщения подлинных научных знаний, предвосхищая открытия позднее законы химии. Так, уже в трактате Р. Бэкона «Зеркало алхимии» можно было видеть неосознанное приближение к закону постоянства состава и т. д.

Представление об атомном строении материи берет свое начало от древнегреческого философа-материалиста Левкиппа (предп. 500—440 до н. э.). Сочинений его не сохранилось. Согласно же изложению его учения Аристотелем, Теофрастом, Диогеном Лаэртским и др., Левкипп, будучи современником Эмпедокла, считал, что мир, окружающий человека, состоит не из четырех элементов, а из пустоты и вечно движущихся в ней бесчисленных плотных, однородных по качеству, но бесконечно разнообразных по форме неделимых атомов. Соединение и разъединение атомов — основная причина возникновения и исчезновения вещей, а их многообразие — следствие различия формы атомов, положения их в пространстве и порядка соединения между собой.

Идеи Левкиппа блестяще развил его великий ученик философ-материалист Демокрит (ок. 460—370 до н. э.). Учение Демокрита и в наши дни звучит поразительно ярко. Уже своим постулатом «Ничто не возникает из ничего и ничего не переходит в ничто» Демокрит утверждал первозданность и вечность материи. Она состоит, он утверждал, из бесконечного числа мельчайших неделимых частиц — атомов. Соединяясь и разъединяясь, они образуют бесконечное множество предметов, вещей и их свойств. Вещи изменчивы и преходящи. Атомы же, их составляющие, вечны и неизменны. Атомы различаются между собой по форме и величине, а в разных вещах, кроме того, положением и способом соединения. Подобно вещам, возникают, растут, достигают предела и гибнут миры. И миру, в котором мы живем, — одному из бесчисленных миров Вселенной — суждена такая же судьба.

Великий античный материалист и атеист, создатель самобытной философской школы Эпикур (342—271 до н. э.), названный Марксом радикальным просветителем древности, явился преемником и продолжателем учения Демокрита. В дошедшем до нас его сочинении «Эпикур приветствует Геродота» [Эпикур, 1963 г.] лаконично и четко изложено материалистическое миропонимание Эпикура.

Эпикур, как и Демокрит, был убежден, что мир состоит из тел и пространства. Тела двигаются в пространстве, ибо, «если бы не было того, что мы называем пустотой, — пишет Эпикур, — местом, недоступным прикосновению природой, то тела не имели бы, где им быть и через что двигаться, как они, очевидно, двигаются» [с. 188]. Согласно Эпикуру, Вселенная безгранична и по числу тел, и по величине пустого пространства. В числе тел одни суть соединения, а другие — то, из чего образованы соединения. Эти последние — неделимы и неизменяемы. Это — атомы. «...Атомы не обладают никаким свойством предметов, доступных чувственному восприятию, кроме формы, веса, величины и всех тех свойств, которые по необходимости соединены с формой. Ибо всякое свойство изменяется, а атомы нисколько не изменяются...» [Там же, с. 194].

Представление о химических элементах как о простых веществах, которые не состоят из каких-либо других веществ, но образуют все другие вещества, впервые сформулировал в 1661 г. великий английский физик, химик и философ Р. Бойль. Выступив против идеи о четырех стихиях и трех началах алхимиков, он одновременно обосновал представление о химических элементах как о простых, неделимых далее веществах. Бойлю же принадлежит заслуга и подлинно научной разработки основ качественного анализа химических элементов.

Великий французский химик А. Лавуазье в конце XVIII в. не только подтвердил экспериментами учение Бойля, но и дал впервые в истории науки перечень известных в его время химических элементов.

В список, опубликованный им в 1789 г., вошли: неметаллы — O, N, H, S, P, C; металлы — Ag, As, Bi, Co, Ca, Sn, Fe, Mn, Hg, Mo, Ni, Au, Pt, Pb, W, Zn; «радикалы» — muriевый (Cl), плавиковый (F), борный (B); «земли» — CaO, MgO, BaO, Al₂O₃, SiO₂. «Данью времени» было включение невесомых «флюидов» — света и теплорода.

Общая хронологическая последовательность открытия элементов показана в табл. 2.1. Она была длительной и не легкой.

История открытия отдельных групп, например редкоземельных, элементов весьма поучительна. Химик Ю. Гадолин, чл.-кор. Петербургской АН, в 1794 г., исследуя минерал, доставленный ему из Швеции и названный позднее в его честь гадолинитом, обнаружил в нем неизвестную до того «землю», которую он назвал «иттриневой». Через 50 лет К. Г. Мосандер показал, что «земля» эта состоит из элементов иттрия, «тербия» и «эрбия». В 1878 г. Ж. Мариньяк установил, что «тербий» Мосандера — это смесь «эрбия» и «иттербия», а через восемь лет, в 1886 г., он же, исследуя «эрбий», убедился, что под этим названием имел дело с элементами Gd и Tb. В «эрбии» Мариньяка позднее были открыты подлинный Eg и новые элементы Tm, Ho и Dy. Название последнего — «труднодоступный» — прекрасно отражало завершение этапа познания того, что скрывалось под именем «эрбий» Мариньяка. В «иттербии» Мариньяка Л. Нильсон, К. Ауэр фон Вельсбах и Ж. Урбэн в 1879—1907 гг. открыли и выделили Sc, Yb, Lu.

Не менее трудной и сложной была история открытия элементов «цериевой земли».

Великий шведский химик и минералог П. Я. Берцелиус, открывший в 20-е годы прошлого века Se, Zr, Si и Th, совместно с В. Гизингером в одном из доставленных ему минералов в 1803 г. обнаружил новую «землю». В том же году эту «землю» открыл в Германии М. Клапрот. Берцелиус назвал ее в честь новой планеты Цереры «цериевой землей». Мосандер через 36 лет, исследуя эту землю, выделил из нее Се и, кроме того, «скрытый» в нем «лантан». Через два года выяснилось, что «лантан» не один, что в нем кроме самого Ла всегда присутствует его «близнец» («дидим»). В «дидиме» Мосандера П. Э. Лекок де Буабодран, К. Ауэр фон Вельсбах, Ж. Мариньяк и Э. Демарсе в 1879—1901 гг. обнаружили, выделили и исследовали самостоятельные элементы Pr, Nd, Gd, Sm и Eu. Так «цериевая земля» оказалась вмещающим семи новых элементов.

Конец этой длинной и порой драматичной истории относится к 1947 г., когда Дж. Маринский, Л. Гленденин и Ч. Корнэлл хроматографически

Хронология открытия химических элементов

Поряд- ковый номер	Сим- вол	Название		Происхождение названия	Время открытия	Кто открыл
		русское	международное			
6	C	Углерод	Carboneum	От carbon — уголь (лат.)	За 500 тыс. лет до н. э.	Человек эпохи палеолита. Как элемент признан А. Лавуазье в 1789 г.
82	Pb	Свинец	Plumbum	Не известно	За 7 тыс. лет до н. э.	Человек эпохи неолита
79	Au	Золото	Aurum	«Желтое» (лат.)	За 5 тыс. лет до н. э.	То же
29	Cu	Медь	Cuprum	От лат. названия о. Кипр	За 10 тыс. лет до н. э.	»
26	Fe	Железо	Ferrum	«Быть твердым» (греко-лат.)	Не позже V тысячел. до н. э.	»
47	Ag	Серебро	Argentum	«Быть светлым» (греч.)	За 4 тыс. лет до н. э.	»
50	Sn	Олово	Stannum	«Прочное» (лат.). Во времена Г. Агриколы считалось разновидностью свинца	За 3 тыс. лет до н. э.	Человек эпохи бронзы
16	S	Сера	Sulfur	Светло-желтый (санскр.)	За 2 тыс. лет до н. э.	Как элемент открыта А. Лавуазье в 1789 г.
80	Hg	Ртуть	Hydragirum	«Жидкое серебро» (лат.)	Упоминается в Библии За 1,5 тыс. лет до н. э.	Человек эпохи бронзы. Как металл выделена Г. Агриколой в 1556 г.
51	Sb	Сурьма	Stibium	От sürme — грим, мазь (тур.)	За 3 тыс. лет до н. э.	Как металл выделена Г. Агриколой в 1556 г. Впервые описана Василием Валентином в

30	Zn	Цинк	Zincum	Не известно	В сплаве с медью (латунь) был известен еще Аристотелю	1604 г. А. Лавуазье включил в список элементов в 1789 г. Метод промышленного получения разработан А. С. Мартграф в 1746 г.
33	As	Мышьяк	Arsenicum	От <i>arsen</i> — сильный, мужественный (греч.)	Ок. 1250. В соединениях известен с неолита	Альберт Великий (Магнус)
83	Bi	Висмут	Bismuthum	«Белая материя» (лат.)	Как разновидность олова, свинца или сурьмы известен с XV в.	Как металл выделен Г. Агриколой в 1530 г. Как элемент признан А. Лавуазье в 1789 г.
15	P	Фосфор	Phosphorus	«Несущий свет» (греч.)	1669. Возможно, что алхимикам был известен с XII в.	Г. Брандт. Как элемент признан А. Лавуазье в 1789 г.
27	Co	Кобальт	Cobaltum	От Kobold — домовый, гном (нем.)	1735. Известен в Древнем Египте как синяя краска эмалей	Г. Брандт
78	Pt	Платина	Platinum	От plata — серебро (исп.). Долгое время принималась за белое золото	Привезена в Лондон в 1744 г. Была известна в Древнем мире	Как самостоятельный металл признана в середине XVIII в.
28	Ni	Никель	Niccolum	От минерала купферникель, из которого был выделен. Nickel — горный дух (нем.)	1751	А. Кронстедт
8	O	Кислород	Oxygenium	От <i>oxugene</i> — образующий кислоты (греч.)	1769—1770	К. Шееле
25	Mn	Марганец	Manganum	От Manganez — марганцевая руда (нем.)	1774	К. Шееле, Ю. Ган
42	Mo	Молибден	Molybdaenum	От molybδος — свинец (греч.), от которого до XVIII в. не отличали молибденит	1778	К. Шееле

Поряд- ковый номер	Сам- вол	Название		Пронхождение названия	Время открытия	Кто открыл
		русское	международное			
74	W	Вольфрам	Wolfranium	От Wolf — волк, Rahm — пена (нем.)	1781	К. Шесле
52	Te	Теллур	Tellurium	От telluris — Земля (лат.)	1782	Ф. Мюллер
22	Ti	Титан	Titanium	От греч. мифол. тита- нов — детей Урана и Геи	1791 1795	У. Грегор — открыл М. Г. Клапрот — на- звал
39	Y	Иттрий	Ittrium	От шведского местечка Иттербю	1794	Ю. Гадоллин
7	N	Азот	Nitrogenium	От nitrum — селитра (лат.) и gennáo — рож- даю (греч.)	1787	А. Лавуазье
1	H	Водород	Hydrogenium	От hýdor — вода и gen- náo — рождаю (греч.)	1787	То же
24	Cr	Хром	Chromium	От chrómā — цвет, кра- ска (греч.)	1797	Л. Н. Воклен
4	Be	Бериллий	Beryllium	От минерала берилла — beryllos (греч.)	1798 1828	Л. Воклен -- в виде BeO, Ф. Вёлер и А. Бюс- си — в виде металла Ч. Хатчет
41	Nb	Ниобий	Niobium	По имени дочери Танта- ла Ниобы (греч., мифол.)	1801	
73	Ta	Тантал	Tantalum	По имени Тантала — сына Зевса (греч.)	1802	А. Г. Экеберг
46	Pd	Палладий	Palladium	По названию малой планеты Паллада, от- крытой в 1802 г.	1803	У. Х. Волластон
58	Ce	Церий	Cerium	По названию малой планеты Церера, от- крытой в 1801 г.	1803	Й. Я. Берцелиус и В. Гизингер, независи- мо от них М. Клапрот

45	Rh	Родий	Rhodium	От rhodon — роза (греч.)	1803	У. Х. Волластон
77	Ir	Иридий	Iridium	От iridos — радуга (греч.)	1804	С. Теннант
76	Os	Осмий	Osmium	От osme — запах (греч.)	1804	То же
19	K	Калий	Kalium	От аль-кали — поташ (араб.)	1807	Г. Дэви
11	Na	Натрий	Natrium	От natron — сода (греч.)	1807	То же
56	Ba	Барий	Baryum	От barys — тяжелый (греч.)	1774 1808	К. Шееле — в виде BaO, Г. Дэви — в виде амальгамы
38	Sr	Стронций	Strontium	От местечка Строншиан (Шотландия)	1808	Г. Дэви
12	Mg	Магний	Magnesium	От магнесия, известной с III в. н. э.	1808	То же
5	B	Бор	Borium	От boraх — бура (лат.)	1808	Ж. Гей-Люссак, Л. Тенар
20	Ca	Кальций	Calcium	От calx — известь (лат.)	1808	Г. Дэви
17	Cl	Хлор	Chlorum	От chloros — желто-зеленый (греч.)	1774 1810	К. Шееле — получил, Г. Дэви — назвал
53	I	Иод	Iodum	От iodes — фиолетовый (греч.)	1811	Б. Куртуа
3	Li	Литий	Lithium	От lithos — камень (греч.)	1817	А. Арфведсон
48	Cd	Кадмий	Cadmium	От Cadmeia — цинковая руда (греч.)	1817	Ф. Штрөмейер
34	Se	Селен	Selenium	От selene — Луна (греч.)	1817	Й. Я. Берцелиус
40	Zr	Цирконий	Zirconium	По минералу циркону, из которого получен	1824	То же
14	Si	Кремний	Silicium	От silix — кремень (лат.)	1825	»
13	Al	Алюминий	Aluminium	От alumen — квасцы (лат.)	1825	Ж. К. Эрстед

Поряд- ковый номер	Сим- вол	Название		Происхождение названия	Время открытия	Кто открыл
		русское	международное			
35	Br	Бром	Bromum	От bromus — зловоние (греч.)	1826	А. Ж. Балар
90	Th	Торий	Thorium	По имени скандинавского бога грома — Тора	1828	Й. Я. Берцелиус
23	V	Ванадий	Vanadium	В честь древнескандинавской богини красoty Ванадис	1830	Н. Г. Сафстрен
57	La	Лантан	Lanthanum	От lanthano — скрываюсь (греч.)	1839—1841	К. Г. Мосандер
65	Tb	Тербий	Terbium	От шведского местечка Иттербю	1843	То же
68	Er	Эрбий	Erbium	То же	1843	»
44	Ru	Рутений	Ruthenium	От Ruthenia — Россия (лат.)	1844	К. К. Клаус
55	Cs	Цезий	Caesium	От caesius — небесно-голубой (лат.)	1860	Р. Бунзен, Г. Р. Кирхгоф
37	Rb	Рубидий	Rubidium	От rubidus — красный (лат.) — цвет линий спектра	1861	Р. Бунзен, Г. Кирхгоф
81	Tl	Таллий	Thallium	От thallós — зеленая ветка (греч.) — по цвету линий спектра	1861	У. Крукс
49	In	Индий	Indium	От индиго — цвет ли- ний спектра	1863	Ф. Райх, Т. Рихтер

2	Ne	Гелий	Helium	От $\eta\epsilon\lambda\iota\omicron\varsigma$ — Солнце (греч.)	1868	Ж. Жансен, Дж. Н. Локьер
31	Ga	Галлий	Gallium	В честь Франции — Gallia (лат.)	1875	П. Э. Лекок де Буабодран
70	Yb	Иттербий	Ytterbium	От шведского местечка Иттербоу	1878	Ж. Мариньяк
69	Tm	Тулий	Thulium	От $\Theta\upsilon\lambda\iota\epsilon$ — древнегреческое название стран Крайнего Севера	1878	П. Т. Клеве
67	Ho	Гольмий	Holmium	От Holmia — Стокгольм (лат.)	1879	То же
21	Sc	Скандий	Scandium	От scandia — Скандинавия (лат.)	1879	Л. Ф. Нильсон
62	Sm	Самарий	Samarium	От названия минерала самарскита, из которого был получен	1879	П. Э. Лекок де Буабодран
59	Pr	Празеодим	Praseodymium	От $\pi\rho\acute{\alpha}\varsigma\iota\omicron\varsigma$ — светлозеленый (греч.)	1885	К. Ауэр фон Вельсбах
60	Nd	Неодим	Neodymium	От $\nu\epsilon\omicron\varsigma$ — новый (греч.)	1885	То же
64	Gd	Гадолиний	Gadolinium	По имени Ю. Гадолина, открывшего в 1794 г. «иттриевую землю»	1886	П. Э. Лекок де Буабодран
66	Dy	Диспрозий	Dysprosium	От $\delta\upsilon\sigma\pi\rho\acute{o}\varsigma\iota\omicron\varsigma$ — труднодоступный (греч.)	1886	То же
32	Ge	Германий	Germanium	В честь Германии	1886	К. Винклер
9	F	Фтор	Fluorine	От fluo — теку (лат.)	1886	А. Муассан
18	Ar	Аргон	Argon	От $\alpha\rho\gamma\acute{o}\varsigma$ — бездеятельный (греч.)	1894	Дж. Релей, У. Рамзай

Поряд- ковый номер	Сим- вол	Название		Происхождение названия	Время открытия	Кто открыл
		русское	международное			
36	Kr	Криптон	Kryptonum	От <i>kryptós</i> — скрытый (греч.)	1898	У. Рамзай, М. Траверс
10	Ne	Неон	Neonum	От <i>néos</i> — новый (греч.)	1898	То же
54	Xe	Ксенон	Xenonum	От <i>xénos</i> — чужой (греч.) как примесь к Kr	1898	»
84	Po	Полоний	Polonium	В честь Польши (лат. Polonia)	1898	П. Кюри, М. Склодов- ская-Кюри
88	Ra	Радий	Radium	От <i>radius</i> — луч (лат.)	1898	То же
89	Ac	Актиний	Actinium	От <i>actis</i> — луч (греч.)	1899	А. Дебьерн
86	Rn	Радон	Radonum	От слова радий	1899	Р. Б. Оуэнс, Э. Резер- форд, У. Рамзай, Ф. Содди
63	Eu	Европий	Eurorium	В честь Европы (лат.)	1901	Э. Демарсе
71	Lu	Лютеций	Lutetium	От <i>Lutetia</i> — Париж (лат.)	1907	Ж. Урбэн
91	Ra	Протактиний	Protactinium	От <i>prótos</i> — первый (греч.), (предшествен- ник актиния)	1913	К. Фаянс, О. Гёринг, как продукт распада U
72	Hf	Гафний	Hafnium	От <i>Köpenhamn</i> — Haf- nia (лат.)	1922	Д. Хевеши, Д. Костер
75	Re	Рений	Rhenium	По р. Рейн (лат. Rhe- nus)	1925	И. и В. Ноддаки
87	Fr	Франций	Francium	В честь Франции	1939	М. Перей
93	Np	Нептуний	Neptunium	По названию планеты Нептун	1940	Э. Макмиллан, Ф. Эйбл- сон

85	At	Аста́т	Astatium	От άstatos — неустойчивый (греч.)	1940	Д. Корсон, К. Мак-Кензи, Э. Серге
94	Pu	Плутоний	Plutonium	По названию планеты Плутон	1940	Г. Сиборг, Э. Макмиллан, Дж. Кеннеди, А. Валь при бомбардировке U дейтонами
95	Am	Америций	Americium	В честь Америки	1944	Синтезирован Г. Сиборгом, Р. Джеймсом, Л. Морганом, А. Гиорсо
96	Cm	Кюрий	Curium	В честь П. Кюри и М. Склодовской-Кюри	1944	Г. Сиборг, Р. Джеймс, А. Гиорсо
61	Pm	Прометий	Prometium	По имени Прометея (мифол.)	1945	Дж. Маринский, Л. Глендинн, Ч. Кориэлл выделили из продуктов деления U
97	Bk	Берклий	Berkelium	По месту — г. Беркли (штат Калифорния, США)	1949	Синтезирован С. Томпсоном, А. Гиорсо и Г. Сиборгом
98	Cf	Калифорний	Californium	По месту открытия (штат Калифорния, США)	1950	С. Томпсон, А. Гиорсо, К. Сприт, Г. Сиборг
99	Es	Эйнштейний	Einsteinium	В честь А. Эйнштейна	1952	А. Гиорсо и др.
100	Fm	Фермий	Fermium	В честь Э. Ферми	1953	А. Гиорсо
101	Md	Менделевий	Mendelevium	В честь Д. И. Менделеева	1955	А. Гиорсо, Б. Харви, Г. Чоппин, С. Томпсон, Г. Сиборг
102	No	Нобелий	Nobelium	В честь А. Нобеля	1963—1967	Г. Н. Флёров и др.
103	Lr	Лоуренсий	Lawrencium	В честь Э. Лоуренса — американского физика	1965	Советские физики в Дубне
104	Ku	Курчатовий	Kurchatovium	В честь И. В. Курчатова	1964	Г. Н. Флёров и др.

разделили продукты деления урана в атомном котле, выделив два короткоживущих изотопа Pm^{147} и Pm^{149} . Название этого элемента, по имени жестоко наказанного Зевсом Прометея, заключило в себе и отпечаток невероятных трудностей, связанных с получением прометия, и тревогу за возможные катастрофические последствия использования ядерной энергии в военных целях.

История открытия химических элементов показывает непрерывное нарастание трудностей при выделении и исследовании свойств редких, рассеянных и особенно трансурановых элементов, ядра которых характеризуются короткими периодами жизни.

В самом деле. Г. Дэви в своей весьма скромной, по нашим представлениям, лаборатории открыл в течение двух лет (1807—1809) шесть элементов: K, Na, Sr, Ba, Mg и Ca. А вот над открытием Md, No, Lr и Ku в прекрасно оснащенных институтах в течение многих лет трудились целые коллективы ученых самых разнообразных специальностей во главе с такими крупными специалистами, как Г. Сиборг, А. Гиорсо, Г. Н. Флёрв и др. Не лишним будет заметить, что Md был открыт и изучен всего лишь на 17 ядрах, период полураспада (время жизни) которых составлял 30 мин! Ku с периодом полураспада 0,3 с был получен и исследован всего лишь на 150 ядрах!

Уже в период подготовки этой книги к печати мелькнуло сообщение («Комсомольская правда», 25 декабря 1982 г.) о том, что ученые национальной лаборатории в Дармштадте (ФРГ) создали 109-й химический элемент. Он просуществовал всего лишь 5 мкс. Дармштадтские ученые подтвердили открытие 107-го элемента, сделанное несколько лет назад советскими исследователями. 108-й элемент пока еще (1985 г.) не создан.

Итак, в Древнем мире было известно всего лишь 9 элементов: Au, Ag, Cu, Fe, Sn, Hg, S, C и Sb. В средние века открыты: As и Bi. В XVII в. — два: P и Zn. В XVIII в. открыты 14 элементов: Co, Pt, Ni, O, Mn, Cl, H, N, W, Mo, Te, U, Y и Cr. В XIX в. открыты и исследованы свойства 54 элементов: Nb, Ta, Ce, Rh, Pd, Os, Ir, Na, Rb, B, Sr, Ba, Ca, Mg, Cd, Li, Sc, Si, Sr, Ti, Br, Th, Al, Be, V, La, Tb, Er, Ru, Rb, Cs, Tl, In, He, Ga, Yb, Sm, Tm, Sc, Ho, Gd, Pr, Nd, Ge, F, Dy, Ar, Ne, Xe, Kr, Po, Ra, Ac, Rn. В XX в. открыты 18 элементов: Lu, Pa, Hf, Re, Fr, At, Np, Pu, Cm, Am, Bk, Cf, Fm, Es, Md, No, Lr, Ku.

В целом же наиболее интенсивные по числу открытых элементов периоды соответствуют открытию, разработке и внедрению в практику новых аналитических методов — электролиза (М. Фарадей), силикатного анализа (И. Я. Берцелиус), спектрального анализа (Р. Бунзен, Г. Кирхгоф) и др.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

...Стремление... объяснить распространенность и самих элементов и их изотопов является чрезвычайно смелой программой, от разрешения которой мы, несомненно, очень далеки.

Э. Ферми, 1952

Происхождение элементов — одна из сложнейших проблем, стоящих перед космохимией и ее наиболее разработанной частью — геохимией. Проблема эта, по-видимому, будет решена лишь совместными усилиями космологов, астрофизиков, физиков-ядерщиков и геохимиков. И решение это будет определяться принятой моделью происхождения Вселенной.

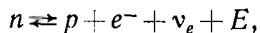
В наше время представления о происхождении химических элементов можно свести к двум основным концепциям:

- а) элементы рождаются в недрах звезд;
- б) элементы образуются в дозвездный этап развития вещества Вселенной.

Первая концепция разработана трудами К. Ф. Вейцзеккера, Х. А. Бете, М. Шварцшильда, Е. и Г. Бёрбиджей, В. Фаулера, Ф. Хойла и др. Представление о дозвездном происхождении химических элементов, вытекающее из модели «горячей Вселенной», развилось на основе теоретических работ А. А. Фридмана, Г. А. Гамова, Я. Б. Зельдовича, И. Д. Новикова и др.

К. Ф. Вейцзеккер [Weizsacker С. F., 1937 г.] является автором широко известной «теории равновесия», согласно которой химические элементы возникли в звездах в результате ядерных реакций типа $n \rightarrow p + \beta^-$ или $p \rightarrow n + \beta^+$.

Ядерной физикой установлено, что превращение нейтрона в протон происходит при относительно более низких температурах и давлениях, чем процесс обратный, и более точно выражается он следующей схемой:



где e^- — электрон; ν_e — нейтрино; E — энергия.

Согласно «теории равновесия», наблюдающаяся в природе распространенность элементов представляет собой результат «замораживания» некогда установившегося в космосе равновесия, которое наступило, когда температура, давление и плотность вещества достигли определенных значений (табл. 3.1).

Р. Дж Тейлер [1975] пишет: «Можно рассчитать, какие ядра будут содержаться в веществе, если оно находится в состоя-

ТАБЛИЦА 3.1

Условия образования атомов некоторых элементов согласно «теории равновесия»

Элемент	$T, 10^9 \text{ К}$	$p, \text{ атм}^*$	$\rho, \text{ г/см}^3$	Концентрация нейтронов, см^{-3}
Ne	2,9	} $6,7 \cdot 10^{18}$	} 10^7	—
Si	12,9			10^{21}
S	—			10^{19}

* $1 \text{ атм} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

нии полного или неполного равновесия. Равновесие обычно благоприятствует образованию наиболее прочно связанных ядер, расположенных на графике энергии связи по соседству с «железным пиком», и наблюдаемое количественное преобладание железа и его соседей над остальными элементами наводит на мысль, что где-то во Вселенной должны существовать условия, близкие к равновесным» [с. 127].

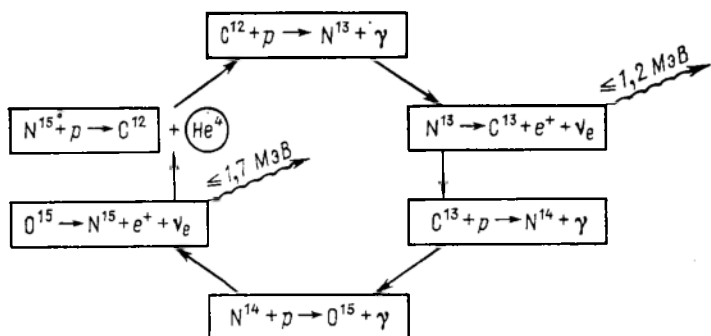
Однако предложенные этой теорией уравнения довольно хорошо объясняют распространенность редкоземельных элементов с $Z=60-70$. Для элементов с $Z>70$ распространенность в природе оказывается значительно больше расчетной. И это обусловлено тем, что уравнения не учитывают существования атомных ядер, ныне уже не сохранившихся. Они не учитывают также взаимодействия ядер с электронами, места протекания ядерных реакций, гравитационного эффекта и, наконец, естественного самопроизвольного превращения ядер с большим Z в более устойчивые, нерадиоактивные ядра.

К. Ф. Вейцеккер в 1937 г. и ныне лауреат Нобелевской премии Х. А. Бете в 1938 г. независимо друг от друга выдвинули идею превращений, идущих в недрах Солнца и ему подобных звезд при температурах порядка 20 млн. К. «Цикл Бете» схематически изображен на фиг. 3.1.

Эти превращения, сопровождающиеся выделением большого количества энергии, по мнению Бете, и являются основным источником энергии Солнца и звезд. Что же касается образования элементов, то сам Бете был убежден, что более тяжелые элементы, чем He, в этом процессе не образуются.

В 1952 г. Э. Салпетер [Salpeter E. E.] показал, что в звездных недрах может происходить «выгорание» и He.

В 1957 г. Е. М. и Дж. Р. Бёрбиджи, В. А. Фаулер и Ф. Хойл разработали идею, согласно которой наблюдающуюся в природе распространенность химических элементов можно объяснить реализацией серии последовательных процессов ядерных превращений в звездах. Так, по Дж. Бёрбиджу [1964 г.], для



3.1. Термоядерные реакции углеродно-азотного цикла («цикл Бете») [Тейлер Р. Дж., 1975].

того чтобы в звездах могли образоваться все химические элементы, требуется восемь следующих типов ядерных процессов.

1. «Выгорание» H в результате протон-протонной реакции или выше указанного углеродно-азотного цикла. При обоих процессах H преобразуется в He. Эти процессы требуют температуры порядка $8 \cdot 10^6$ К. Последовательность завершится путем реакций: либо He^3 (α, γ), Be^7 (e^-, ν), Li^7 (p, α), He^4 , либо путем He^3 (α, γ), Be^7 (p, γ), B^8 (β^+, ν), Be^8 (α), He^4 .

2. «Выгорание» He по реакции $3\alpha \rightarrow C^{12}$. При последующем добавлении к C^{12} α -частиц образуются O^{16} и Ne^{20} . Этот процесс требует более высокой температуры.

3. Процесс с участием вновь образованных α -частиц, приводящий к образованию из ядер Ne^{20} последовательно $Mg^{24} \rightarrow Si^{28} \rightarrow S^{32} \rightarrow Cl^{36} \rightarrow Ca^{40} \rightarrow Sc^{44} \rightarrow Ti^{48}$. В этих превращениях требуется еще более высокая температура ($\sim 16 \cdot 10^8$ К).

4. Равновесный процесс, который образует элементы в области «железного пика», т. е. V^{50} , Cr^{52} , Mn^{54} , Fe^{56} , Co^{58} , Ni^{58} . Этот равновесный процесс происходит при $4 \cdot 10^9$ К.

5. s-Процесс (slow — медленный), являющийся цепной реакцией с захватом нейтронов. Он протекает достаточно медленно, для того чтобы некоторое число β -активных ядер успело распасться, прежде чем произойдет очередной захват нейтрона. В этом процессе образуются ядра до Bi^{200} . s-Процесс играл важную роль в синтезе элементов вещества Солнечной системы.

6. r-Процесс (rapid — быстрый) — быстро (менее 100 с) протекающая цепная реакция с захватом нейтронов, при которой образуются ядра U, Th, Np, Pu вплоть до Lr.

7. p-Процесс. В его результате образуются некоторые редкие тяжелые изотопы, богатые протонами. Он протекает при высоких температурах ($\sim 10^9$ К) в реакциях типов (p, γ) и (γ, n) с уже существующими тяжелыми изотопами.

8. x-Процесс, необходимый для образования ядер дейтерия, Li, Be и B, крайне неустойчивых в условиях звездных недр.

Доказательством реальности перечисленных процессов являются наблюдения, свидетельствующие о том, что многим звездам свойственно превращение Н в ядра He. При этом в звездах небольших размеров синтезируются и другие легкие элементы начала периодической системы. Тяжелые атомные ядра образуются при звездных эксплозиях, связанных с определенными катастрофическими этапами жизни гигантских сверхзвезд. Было замечено, что огромные вспышки, сопровождающие такие этапы и соответствующие по яркости свечению сотни тысяч Солнц, довольно быстро гаснут, при этом полупериод падения яркости (56 сут) поразительно точно совпадает с периодом полураспада ядер Cf. Не исключено поэтому, что, может быть, именно в моменты взрыва сверхзвезд происходит синтез таких тяжелых ядер, как Cf²⁵⁴ и ему подобные. В пользу такого предположения говорит и тот факт, что Cf обнаружен в продуктах взрыва водородных бомб [Mason B., 1966 г.].

Представление о том, что элементы образуются в дозвездный период развития космического вещества, одним из первых выдвинул Г. А. Гамов. В 1948 г. он высказал предположение, что когда-то вещество Вселенной было чрезвычайно плотным и очень горячим. Миллиарды лет назад в результате гигантского взрыва этого сверхплотного вещества и образовались наблюдаемые ныне галактики, звезды, планеты и иные небесные тела. Это представление получило название «горячей Вселенной».

Идеи Гамова были развиты в так называемой теории нейтронного захвата [Alpher, Bethe H. A., Gamov G. A., 1948 г.], согласно которой элементы возникли в определенный этап космического развития материи в результате неравновесных ядерных процессов. Первыми образовались легкие ядра, и их число прогрессивно возрастало. Затем, когда температура среды опустилась до 10⁹—10¹⁰ К, начался захват ядрами нейтронов, сопровождаемый β-распадом ядер, что снижало избыток энергии ядра.

Этот процесс получил математическое выражение. Распространенность ядра n с массовым числом i во времени

$$\frac{dn_i}{dt} = f(t) [n_{i-1}\sigma_{i-1} - n_i\sigma_i],$$

где n_i — концентрация атомных ядер с массовым числом $i=1, 2, \dots, 238$; σ — эффективное поперечное сечение ядер* при захвате нейтронов; $f(t)$ — функция, связывающая время и вероятность столкновения нейтрона с образующимися ядрами, т. е. плотность потока нейтронов.

* Эффективное поперечное сечение (ЭПС) — вероятность атомного или ядерного столкновения, приводящего к конечному состоянию определенного типа. Единица ЭПС — барн, $1 \text{ б} = 10^{-24} \text{ см}^2$.

Если принять, как это можно упрощенно видеть из эксперимента, что логарифм ЭПС линейно возрастает у ядер с атомной массой между 0 и 100, а затем остается постоянным, то приведенную формулу можно понимать так, что производная числа атомов с атомной массой i по времени t состоит из двух членов: первый представляет собой возрастание числа атомов с атомной массой i , происходящее от присоединения нейтронов к атомам с атомной массой $i-1$ [этот член будет положительный и пропорциональный числу n_{i-1} , ЭПС σ_{i-1} элемента с атомной массой $i-1$ и потоку нейтронов $f(t)$]; второй член (отрицательный) аналогичным образом представляет собой уменьшение числа атомов с атомной массой i из-за поглощения нейтронов, превращающего атомы с атомной массой i в атомы с атомной массой $i+1$. В этом случае кривая логарифма относительной распространенности элементов будет подобна кривой логарифма ЭПС. Эта теория согласуется с общей эмпирически установленной распространенностью элементов в природе, но не объясняет отсутствия ядер с массой 5 и 8 и низкую распространенность атомов Li, Be и B. Не соответствует этой теории и реально наблюдаемое соотношение в природе He и H, что было отмечено Э. Ферми [1952 г.] и др.

Открытие американскими радиофизиками А. А. Пензиасом и Р. В. Вильсоном в 1965 г. «космического шума» с длиной волны 7,3 см, который поступал на Землю из космоса со всех сторон и был достаточно велик, оживило давно выдвинутую А. А. Фридманом и затем забытую идею расширяющейся Вселенной. Астрофизики и космологи пришли к заключению, что «космический шум» возникает в результате своеобразного «растягивания» электромагнитных колебаний, приходящих на нашу планету из космоса. А это явление, как и общеизвестный эффект Доплера,— прямое свидетельство расширения Вселенной. По расчетам специалистов, Вселенная, а точнее ее вещество, 15—20 млрд. лет назад была сконцентрирована в неопишимо малом объеме и обладала фантастически высокой плотностью. Дать характеристику этого «сгустка» материи пока еще невозможно. Можно лишь утверждать, что в результате произошедшего катаклизма («взрыва») из этого «сгустка» образовались элементарные частицы и началась история уже известных нам форм материи.

Модель «горячей Вселенной» в 60—70-е гг. была принята значительным числом астрофизиков и специалистов в области ядерной физики и физики взрыва как наиболее согласующаяся с достижениями этих наук и исследованиями космоса.

Согласно модели «горячей Вселенной» Я. Б. Зельдович и П. Д. Новиков [1975] считают, что в первые моменты после «взрыва» при очень высоких температурах не только молекулы и атомы, но даже их ядра еще не могли существовать. Вместо атомов плазмообразная среда представляла собой смесь фото-

нов, нейтрино и некоторых других легких элементарных частиц. В условиях начавшегося расширения плотность вещества изменялась обратно пропорционально квадрату прошедшего времени или кубу расстояния. Плотность излучения падала еще быстрее, обратно пропорционально расстоянию в четвертой степени. Поэтому если в момент времени, равный нулю ($t=0$), плотность имела значение бесконечности, а температура была фантастически высокой, то при $t=0,000001$ с с момента «взрыва» температура упала до 10^{13} К, через 1 с до 10^{10} К, а через 10^3 с — до $3 \cdot 10^8$ К. Расчеты физиков-теоретиков дают основание считать, что при самой высокой температуре ядра атомов существовать не могли. Но когда температура упала до 10^{11} К, в плазме кроме ранее возникших фотонов, нейтрино, электронов, позитронов образовалось большое количество протонов и нейтронов с соотношением 5:1. Протоны стали соединяться с нейтронами, образуя дейтерий. Из двух ядер дейтерия возникали тритий или He-3, из трития и дейтерия — устойчивый He-4. В итоге дозвездный газ оказался состоящим примерно на 75 % из H и на 25 % из ядер He. В небольшом количестве здесь оказались также ${}^2_1\text{D}$, ${}^3_2\text{He}$, ${}^7_3\text{Li}$, ${}^9_4\text{Be}$. *

Таким образом, первые 15 мин расширения Вселенной и были временем образования ядер, т. е. временем нуклеосинтеза. Уже в это время создались условия для возникновения сгустков вещества, из которых сформируются будущие звезды. В недрах последних в ходе многообразных ядерных реакций и образовались все остальные элементы.

Итак, первый этап нуклеосинтеза в «горячей Вселенной» завершился образованием ядер H, He и D. Остальные элементы образовались в недрах звезд (табл. 3.2). В звездах малых размеров, вроде Солнца, H, «сгорая», медленно превращается в He.

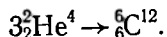
ТАБЛИЦА 3.2
Ядерные реакции, происходящие во время
нормальной эволюции в звездах разной массы
(по Тейлеру Р. Дж. [1975])

Масса M_{\odot}	Ядерные реакции
0,08	Нет
0,3	Горение H
0,7	Горение H, He
5,0	Горение H, He, C
30,0	Все реакции синтеза, освобождающие энергию

* Дейтерий, который мы находим в земной воде, по-видимому, достался нам в наследство от далекой дозвездной поры, пишет И. Григорьев [1981].

В звездах, масса которых в 10—50 раз больше массы Солнца, водород «сгорает» быстрее, и звезда, исчерпав ядерную энергию, начинает сжиматься, при этом плотность звездного вещества и его температура начинают расти.

В этих условиях три ядра He могут соединиться в более тяжелые ядра C:



Именно такой процесс, по-видимому, непрерывно происходит в звездах — красных гигантах под их внешней водородно-гелиевой оболочкой. А в недрах этих звезд в это же время идет синтез O, Ca, Mg и еще более тяжелых элементов, вплоть до Fe.

Образование элементов тяжелее, чем Fe, происходит в звездной среде, богатой нейтронами. Источниками последних являются взрывы звезд, причина которых остается загадочной. Поглощение ядрами Fe нейтронов и последующий β -распад приводят к возникновению Co, Ni и еще более тяжелых элементов, вплоть до U. Разнообразие возникающих в недрах звезд элементов определяется, как мы видели, не только количеством нейтронов, но и скоростями присоединения их к ядрам атомов.

Так представляется в настоящее время картина образования химических элементов. Она, как мы видим, объединяет дозвездный и звездный механизмы нуклеогенеза.

Однако эволюция вещества Вселенной этой картиной далеко не исчерпывается.

Наблюдающееся сейчас реликтовое излучение обязано проявлению избытка фотонов и нейтрино, образовавшегося на очень ранней стадии расширения и не израсходованного в процессе взаимодействия с образовавшимися атомными ядрами.

Я. Б. Зельдович отмечает, что Вселенная примерно на 72 % состоит из H и на 25 % — из He. Следующие за ними по распространенности C, O, Fe, Ag, N и Si составляют все вместе около 3 %. Вполне вероятно также, что большая часть газа расширяющейся Вселенной заполняет пространство между галактиками и лишь меньшая часть уже превратилась и превращается ныне в галактики и звезды. В этом случае, согласно Я. Б. Зельдовичу, если плотность космического межгалактического газа достигнет значения более чем 10 протонов в 1 м³ пространства, то силы тяготения остановят расширение Вселенной, и через 10—20 млрд. лет начнется процесс противоположный. Вселенная начнет сжиматься. Спектры далеких галактик в этом случае покажут «синее» смещение и через миллиарды лет масса вещества Вселенной вновь соберется в ничтожно малый объем, где плотность опять окажется бесконечно большой

и где элементы как таковые перестанут существовать в привычном для нас состоянии.

Вспомнят ли астрономы этого далекого будущего о своих предках? «Сумеем ли мы по эстафете передать свои знания и свои сомнения так далеко в будущее?»,— спрашивает Я. Б. Зельдович.

Вот как в наши дни неожиданно оборачивается проблема происхождения химических элементов! Из приведенных высказываний следует, что известные нам химические элементы — это всего лишь этап в вечном и непрерывном развитии материи. Они возникают и исчезают со временем, превращаясь в какие-то новые, еще неизвестные нам формы вечно движущейся и бесконечной в своем разнообразии материи.

УСТОЙЧИВОСТЬ АТОМНЫХ ЯДЕР

Не исключена возможность и того, что бренность есть свойство всех элементов

В. И. Вернадский, 1934

Э. Резерфорд (1871—1937), исследуя законы рассеяния α -частиц, которыми он бомбардировал атомы различных элементов, обнаружил в атомах тяжелые ядра с диаметром порядка 10 Ф^* . Далее оказалось, что ядро атома по сравнению с самим атомом столь мало, что вероятность попадания заряженной частицы в ядро составляет примерно $1 : 100\,000$. Это открытие позволило Резерфорду в 1911 г. предложить планетарную модель атома, на основе которой в 1913 г. Н. Бор (1885—1962) положил начало разработке квантовой теории атома. Согласно Бору, самый легкий атом — водорода состоит из тяжелого положительно заряженного ядра (протона), вокруг которого вращается легкий отрицательный электрон.

Четких границ ядра атомов не имеют. Диаметр ядра Н равен $1,45 \text{ Ф}$, диаметр же атома Н около $100\,000 \text{ Ф}$. Диаметр ядра атома U равен 9 Ф . Таким образом, размеры ядра атомов в периодической системе элементов от Н до U увеличиваются примерно в 6 раз.

В настоящее время изучение ядер атомов продвинулось далеко вперед. И если в начале XX в. физики могли изучать атомы и иные объекты с размерами $\sim 10^{-8} \text{ см}$, то ныне, в 80-е гг., исследованиями уже охвачены объекты микромира, в миллион раз меньшие.

Проникновение в мир микрообъектов и микрособытий стало возможным благодаря сочетанию теоретических успехов квантовой механики и тончайших физических экспериментов. Законы квантовой механики позволили выяснить строение атомов, понять устройство их ядер и свойства составляющих атомы элементарных частиц. Поэтому прежде чем перейти к рассмотрению того, как устроены атомные ядра, познакомимся кратко с основными понятиями квантовой механики и современными представлениями об элементарных частицах.

* Использовавшаяся ранее для измерения ядра атома специальная единица ферми, названная по имени итальянского физика Э. Ферми (1901—1954), устарела. $1 \text{ ф} = 10^{-13} \text{ см} = 10^{-15} \text{ м} = 1 \text{ фм}$ (фемтометр).

Одним из основных свойств квантового мира является неразрывная связь между волнами и частицами. Эта связь выражается в том, что частице любого вида соответствует волна, называемая волной де Бройля. И напротив, каждой волне, вплоть до волны на поверхности воды, соответствует частица или группа частиц.

С помощью волны можно изучать («увидеть») объект, не меньший длины этой волны. Однако чем меньше объект, тем меньше должна быть и длина используемой волны. Но с уменьшением длины волны в ней все более и более увеличиваются корпускулярные свойства, т. е. становятся все большими импульсы и энергии квантов излучения. Таким образом, изучая мир атомных ядер, мы вынуждены облучать их частицами, кванты которых становятся для них снарядами, разрушающими сами эти ядра, т. е. изучаемые объекты. При одной и той же длине волны (например, $\lambda = 10^{-8}$ см) энергии частиц разной массы будут, эВ: у нейтрона — 0,07, у электрона — 140, у фотона — 12 000. Таким образом, у нейтронов проявление волновых свойств начинается при энергиях, на пять порядков меньших, чем у фотонов. Иными словами, квантовые свойства у легких частиц проявляются сильнее, чем у тяжелых [Широв Ю. М., Юдин Н. П., 1980].

Понятия координаты и импульса не могут быть применены в классическом смысле к объектам микромира, ибо, как показал в 1927 г. В. Гейзенберг, любая физическая система не может находиться в состояниях, в которых координаты ее центра инерции и импульс одновременно принимают вполне определенные, точные значения.

Этот принцип, получивший название соотношения неопределенностей Гейзенберга, или принципа неопределенности Гейзенберга, гласит: если Δx — неопределенность (неточность) координаты x , а Δp_x — неопределенность проекции импульса на ось x , то произведение этих неопределенностей должно быть по порядку значений не менее постоянной Планка \hbar :

$$\Delta p_x \Delta x \geq \hbar/2 \quad \text{или} \quad \Delta t \Delta E \geq \hbar/2,$$

где Δt — неопределенность времени; ΔE — неопределенность энергии.

Классическая же механика требует соблюдения условий, при которых

$$\Delta x \Delta p \gg \hbar/2 \quad \text{или} \quad \Delta E \Delta t \gg \hbar/2.$$

Смысл соотношения неопределенностей состоит, таким образом, в том, что если одновременно, т. е. в одном определенном состоянии, измеряются координата и импульс частицы, то ошибка измерения всегда будет удовлетворять неравенству

$\Delta p_x \Delta x \geq \hbar/2$. А это означает, что сами понятия координаты и импульса в классическом смысле их существуют лишь с точностью $\Delta p_x \Delta x \geq \hbar/2$. Поэтому, например, чем меньше расстояния мы хотим исследовать в микромире, тем больше должна быть энергия частиц, с помощью которых ведется исследование. Но чем большей энергией обладает частица, как это видно из соотношения $\Delta t \Delta E \geq \hbar/2$, тем меньше времени пребывает она в данном состоянии.

Таким образом, принцип Гейзенберга на практике означает: чем точнее определена координата объекта, тем с меньшей точностью удастся определить его импульс, и наоборот.

Для геохимика существенно то, что принцип Гейзенберга должен учитываться, например, при оценке и использовании радиусов атомных ионов, определяемых удаленностью внешних электронов от ядра атома. Как известно, предполагалось при этом, что электроны вращаются по идеально круговой орбите. Однако может ли электрон двигаться по орбите, являющейся точной окружностью? На такой орбите радиальная составляющая импульса электрона $\Delta p_r = 0$. Из соотношения неопределенностей условие $\Delta p_r = 0$ соответствует Δr , равному ∞ . Для круговой же орбиты Δr , как известно, должно быть равно нулю. Поэтому движение электрона по круговой орбите исключается. Дж. Фейнберг [1981 г., с. 81] в связи с этим не без основания заметил: «... Бессмысленно приписывать электронам какие-то определенные орбиты. Этот вывод основывается на том, что определение размеров атома, а следовательно, и электронных орбит в атоме возможно лишь с точностью, предусмотренной соотношением Гейзенберга».

Попутно заметим, что минимальное значение $\Delta x \Delta p = 5 \times 10^{-28}$ эрг·с в 4π раз больше постоянной Планка, равной $6,6 \cdot 10^{-27}$ эрг·с.

Фундаментальный принцип неопределенности Гейзенберга объясняет множество других явлений микромира. Так, например, становится понятным отсутствие электронов в атомных ядрах. Расчеты показывают, что если бы электрон находился в пространстве 10 Ф и меньше, то из соотношения неопределенностей Δp для него было бы велико, а средняя кинетическая энергия составляла бы десятки мегаэлектронвольт. Однако, как показывает опыт, потенциальная энергия электромагнитного взаимодействия электрона с ядром указанных размеров не превышает нескольких мегаэлектронвольт. Тем не менее электрон из ядра не вылетает. Значит, его здесь попросту нет!

Другим фундаментальным свойством квантового мира является дискретно-уровневая структура энергетического спектра молекул, атомов, их ядер, элементарных частиц. Так, при бомбардировке ядра C^{12} α-частицами с энергией 10 МэВ ядро C^{12} или вообще не возбуждается, или приобретает одну из энергий: 4,43; 7,65; 9,61 МэВ. Никакие промежуточные состояния ядра

при этом не наблюдаются. Таким образом, объектам микромира (атомам, ядрам, элементарным частицам и т. п.) присуще свойство обладать дискретными значениями уровней внутренней энергии. Расположение энергетических уровней частицы называется ее *энергетическим спектром*. Энергетический спектр — важнейшая характеристика квантовых объектов.

В квантовой механике принято пользоваться системой единиц, в которой $\hbar = c = 1$. В этой системе значения энергии $[E]$, импульса $[p]$, массы $[m]$ равны и совпадают со значениями длины $[r^{-1}]$ и времени $[t^{-1}]$. Отсюда длина, равная 1 Ф, принимается равной массе или энергии 200 МэВ и импульсу 200 МэВ/с.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЧАСТИЦЫ

В настоящее время известно несколько сотен элементарных частиц. Классификация элементарных частиц строится на значениях их массы, заряда и квантовых свойств. Многообразие терминов, порой непривычных для слуха геохимиков, терминов, характеризующих признаки и свойства частиц, заставляет автора сделать хотя бы краткое пояснение тех выражений, которые будут встречаться ниже.

Начнем с того, что в характеристику всех частиц входит важное понятие спина. *Спин* — собственный момент количества движения элементарной частицы. Он измеряется в единицах \hbar и равен $I\hbar$, где I — характерное для каждого сорта частиц целое (в том числе нулевое) или полуцелое положительное число, называемое спином. Значение спина определяется уже тем, что в соответствии с принципом Паули две любые тождественные частицы (молекулы, атомы, ядра, элементарные частицы) с полуцелым спином (в единицах \hbar) не могут одновременно находиться в одном состоянии.

Частицы, для которых справедлив принцип Паули, получили название *фермионов* или ферми-частиц. Фермионами называют также элементарное возбуждение квантовой системы многих частиц. В этом случае образующаяся *квазичастица* также должна обладать полуцелым спином.

К фермионам относятся: все барионы (протон p , нейтрон n , гипероны и т. п.), лептоны (электрон e , мюон, нейтрино и их античастицы), квазичастицы и атомные ядра с нечетным Z .

Квантовая механика различает сильные и слабые взаимодействия между частицами. *Сильные взаимодействия* — это процессы, при которых частицы обмениваются энергией и импульсом, а также превращаются из одного вида в другой. «Сильные» означают здесь большую вероятность проявления процессов этого рода. *Слабые взаимодействия* — процессы, в которых могут участвовать и взаимопревращаться все субатомные частицы. Вероятность их, однако, невелика, почему они и названы «слабыми».

Частицы, способные вступать в сильные взаимодействия, называются *адронами*. Адронов известно несколько сотен. Они подразделяются на барионы и мезоны. Это все известные ныне частицы, кроме фотонов, лептонов и соответствующих им античастиц. Сильные взаимодействия не действуют на фотон, электрон, мюон, тау-лептон, нейтрино.

Адроны состоят из кварков и глюонов. *Кварки* * аналогичны фермионам, т. е. они подчиняются принципу Паули. *Глюоны* (бозоны) — частицы, в одном и том же состоянии находящиеся в любом числе. Бозоны охватывают все частицы со спином, кратным \hbar , т. е., например, пионы, ** фотоны.

Слабые взаимодействия обуславливают распад частиц, ядер. Примером слабых взаимодействий может служить β -распад, т. е. ядерные превращения, в которых основную роль играют процессы такого рода:

$$n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e \text{ (антинейтрино);}$$

$$p \rightarrow n + e^+ + \nu_e \text{ (нейтрино).}$$

Физики отмечают, что если бы в природе слабые взаимодействия исчезли, вместе с ними исчезли бы и нейтрино, но в природе стало бы больше устойчивых (стабильных) частиц, включая β^+ -активные ядра.

Итак, элементарные частицы ныне разделяются между собой:

- по массе (тяжелые — барионы, средние — мезоны и легкие — лептоны с фотонами);
- по отношению к принципу Паули (на подчиняющиеся — фермионы и частицы с целым или нулевым спином — бозоны);
- по участию в сильных взаимодействиях (адроны) и в слабых взаимодействиях (фотоны, электроны, мюоны, тау-лептоны, нейтрино).

СТРОЕНИЕ АТОМНЫХ ЯДЕР

Ядра сложены элементарными частицами нуклонами (протонами и нейтронами). Протон и нейтрон — адроны-барионы со спинами, равным $(1/2)\hbar$. Протон и нейтрон — фермионы. Протон имеет массу $m_p = (1,672614 \pm 0,0000086) \cdot 10^{-24}$ г. Масса протона в 1836 раз больше массы электрона. Положительный заряд протона $e = (4,803242 \pm 0,000014) \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ, или $e = 1,6021917 \times 10^{-19}$ Кл в СИ. Число протонов в ядре, равное атомному но-

* Кварк — гипотетическая субатомная частица. Полагают, что мезоны состоят из кварка и антикварка, а барионы — из трех кварков. Кварки имеют четыре аромата и три цвета. Отдельные кварки наблюдать не удалось.

** Псион — один из трех мезонов, имеющий заряд $+e$, 0 или $-e$ и энергию покоя ~ 140 МэВ. Будучи самыми легкими адронами, пионы нестабильны, распадаются.

меру элемента Z , определяет его положение в периодической системе элементов. Время жизни протона не менее 10^{30} лет [Шкловский И., 1980]. Нейтрон имеет массу, примерно равную $1,75 \cdot 10^{-24}$ г, т. е. в 1840 раз большую массы электрона. Заряд нейтрона равен нулю. Разность масс протона и нейтрона $m_p - m_n = -1,29344 \pm 0,00007$ МэВ. Нейтрон устойчив только в составе стабильных атомных ядер. Свободный нейтрон — нестабильная частица, распадающаяся по схеме $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$. Среднее время жизни нейтрона около 15,3 мин. В веществе вследствие их поглощения ядрами атомов свободные нейтроны существуют всего лишь единицы — сотни микросекунд.

Ядерное вещество имеет огромную плотность. Принимая ядро атомов монолитным и гомогенным, Я. И. Френкель [1950 г.] оценивал ее в 10^{14} г/см³, а Э. В. Шпольский [1951 г.] — в 6×10^{14} г/см³. Иными словами, 1 см³ вещества ядра весит от 100 до 600 млн. т. При такой плотности ядра всех атомов, составляющих нашу планету, собранные вместе, дали бы шар диаметром около 60 м.

Ядра атомов несут положительный заряд. Наивысшая плотность заряда у ядра атома H — протона. Ядро атома Ca, сложенное 20 протонами и 20 нейтронами, имеет плотность заряда вдвое более низкую. У тяжелых ядер, где $p:n \approx 2:3$, плотность заряда составляет 0,39 и меньше от плотности заряда в ядре H. В целом же плотность заряда в ядре составляет $3 \cdot 10^{19}$ Кл/см³, или $3 \cdot 10^{10}$ Кл/м³.

Существует ряд теорий, объясняющих распределение заряда внутри ядра. Американский физик Р. Хофстедтер в 1956 г., исследуя упругие столкновения электронов с энергиями 1 МэВ с нуклонами, обнаружил, что в ядрах атомов от Ca до U имеется рыхлая оболочка толщиной 2,4 Ф. У ядер с массовыми числами меньше 40 внутренняя сердцевина исчезает и плотность заряда спадает непосредственно от центра.

Оказалось далее, что и заряд протона спадает до нуля на расстоянии лишь 1,4 Ф от центра протона. Возможно, что такое распределение плотности заряда у протона является следствием наличия мезонного облака, составные части которого — мезоны непрерывно извергаются и поглощаются протоном.

Ядерные силы, связывающие нуклоны в ядре, остаются в наши дни до конца не разгаданными. Известно лишь, что они достигают многих мегаэлектронвольт, т. е. в тысячи раз превышают силы электростатического взаимодействия электрона и протона. Особенностью ядерных сил является то, что они действуют на очень малых расстояниях, и на удалении 4 Ф их роль становится несущественной. Наличие в ядрах атомов положительно заряженных протонов в свою очередь свидетельствует о том, что по природе ядерные силы в основном не являются электростатическими. С другой стороны, увеличение размеров

атомных ядер с ростом числа нуклонов говорит о том, что ядерные силы характеризуются не одними лишь силами притяжения, но и кулоновскими взаимодействиями.

Японский физик Хидеки Юкава в 1935 г. впервые объяснил природу ядерных сил особой формой излучения нуклонов, выражающейся в непрерывном обмене последних между собой мезонами — частицами с массой, примерно в 300 раз превышающей массу электронов. В 1947 г. такие частицы были обнаружены в составе космического излучения, и в настоящее время экспериментально подтверждена важная роль мезонов во взаимодействиях протонов с нейтронами в ядрах атомов.

Схематически это взаимодействие можно представить следующим образом:

$$p \rightarrow n + \pi^+; \quad n \rightarrow p + \pi^-,$$

где π^+ и π^- — пи-мезоны с массой в 274 электронные массы и временем жизни $2,603 \cdot 10^{-8}$ с. Общее же число различного рода обнаруженных мезонов в настоящее время достигло пяти десятков.

Структура атомных ядер остается одной из сложнейших проблем современной физики. Существует несколько моделей атомных ядер (модель «жидкой капли», модель ферми-газа, оптическая, коллективная, оболочечная модели), однако пока все они играют роль более или менее близких к действительности рабочих гипотез, обобщающих накопленные знания о свойствах ядер. Согласно широко распространенной *оболочечной* модели, каждый нуклон в ядре находится в определенном квантовом состоянии и располагается на отвечающем этому состоянию энергетическом уровне. Эти уровни, подобно электронным уровням атома, могут заполняться определенным числом нуклонов. Ядра, в которых полностью заполнены уровни с числом нейтронов 2, 8, 20, 28, 40, 50, 82 и 126 или с числом протонов 2, 8, 20, 28, 50, 82, называются *магическими*, и в таких ядрах наблюдается скачкообразное изменение свойств, в частности энергии связи нуклонов.

По соотношению в ядрах числа протонов и нейтронов принято называть *изотопами* атомы с одним и тем же числом протонов, но с разным числом нейтронов. В изотопах Z постоянно, N и A переменны.

Изобары — атомы с разным числом протонов, но с одинаковыми массовыми числами. В изобарах A постоянно, Z и N переменны.

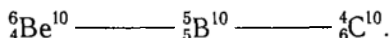
Изотоны — атомы с разным числом протонов и разными значениями массового числа, но с одинаковым числом нейтронов. В изотонах N постоянно, Z и A переменны.

Помещая в формуле атомного ядра число протонов (Z) у символа элемента слева внизу, числа нейтронов (N) слева

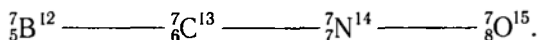
вверху и массовые числа A справа вверху, стабильные изотопы Са можно изобразить как



Примером изобар являются ядра атомов



Изотонами являются, например, ядра атомов



Атомы с одинаковым составом ядра могут находиться в различных энергетических состояниях. Их называют *изомерами*. Изомеры имеют различные физические свойства, например период полураспада радиоактивных ядер и энергию связи нуклонов. Ядерная изомерия открыта О. Ганом в 1921 г. и объяснена И. В. Курчатовым и его сотрудниками. Примером ядерной изомерии могут служить ядра ${}^{45}_{35}\text{Br}^{80}$, периоды полураспада которых 18 мин и 4,58 ч.

Ядерная изомерия проявляется у ядер атомов с числами N и Z , несколько меньшими 50, 82, 126. Вблизи этих чисел возникают «острова изомерии» ядер.

Устойчивость атомных ядер определяется многими факторами, среди которых особое значение имеют дефект масс и различные его выражения (удельный дефект массы, удельная энергия связи нуклонов в ядре), соотношение числа протонов и нейтронов, а также четность протонов, нейтронов, массовых чисел и радиоактивность.

Экспериментально установлено, что масса ядра большинства атомов меньше массы составляющих его нуклонов. Разность между массой атома данного изотопа, выраженной в атомных единицах массы *, и массовым числом, равным числу нуклонов в ядре данного изотопа, называется *дефектом массы* ΔM ядра:

$$\Delta M = Zm_p + Nm_n - M,$$

где m_p — масса протона; m_n — масса нейтрона, M — масса ядра.

Дефект массы обусловлен тем, что при образовании ядра часть массы «расходуется» на обеспечение связи нуклонов между собой. Таким образом, *энергия связи* нуклонов в ядре ($E_{св}$) характеризует собой устойчивость ядра и соответствует энергии, которую необходимо затратить для расщепления ядра

* Различают химическую (х. а. е. м.) и унифицированную (у. а. е. м.) атомные единицы массы. Х. а. е. м. — это 1/16 средней атомной массы изотопов кислорода O^{16} , O^{17} и O^{18} . Она равна $1,66022 \cdot 10^{-24}$ г. У. а. е. м. представляет собой 1/12 массы ядра C^{12} . Она равна $1,66057 \cdot 10^{-24}$ г.

на отдельные нуклоны. Из фундаментального соотношения $E=mc^2$

$$E_{\text{св}} = (Zm_p + Nm_n - M)c^2 \quad \text{или} \quad E = \Delta Mc^2.$$

Отсюда же следует, что масса одного нуклона эквивалентна энергии 931 МэВ, ибо $1,67 \cdot 10^{-24}$ г (масса нуклона) $\cdot 9 \cdot 10^{20}$ см²/с² (скорость света) = $9 \cdot 10^{19}$ м/с в СИ, или $1,5 \cdot 10^{-3}$ эрг = 931 МэВ.

Энергия связи приблизительно пропорциональна числу нуклонов, а это означает, что присоединение к ядру каждого нуклона сопровождается выделением в среднем одного и того же количества энергии.

Зависимость $E_{\text{св}}$ от числа протонов Z и массового числа A для всех известных ядер, по К. Ф. Вейцеккеру [1935 г.], выражается полумпирической формулой

$$E_{\text{св}} = \epsilon A - \alpha A^{2/3} - \beta Z^2 A^{-1/3} - \gamma \frac{(A/2 - Z)^2}{A} + \delta(A, Z),$$

где член ϵA показывает линейную зависимость энергии связи от массового числа; $\alpha A^{2/3}$ — уменьшение этой энергии за счет того, что часть нуклонов находится на поверхности ядра; $\beta Z^2 A^{-1/3}$ показывает, что энергия электростатического кулоновского отталкивания протонов, также уменьшающая энергию связи ядра, обратно пропорциональна радиусу ядра и прямо пропорциональна квадрату его заряда; $\gamma (A/2 - Z)^2 / A$ говорит об уменьшении энергии связи за счет неравенства числа протонов и нейтронов в ядре; $\delta(A, Z)$ — член, отражающий влияние четности Z и A .

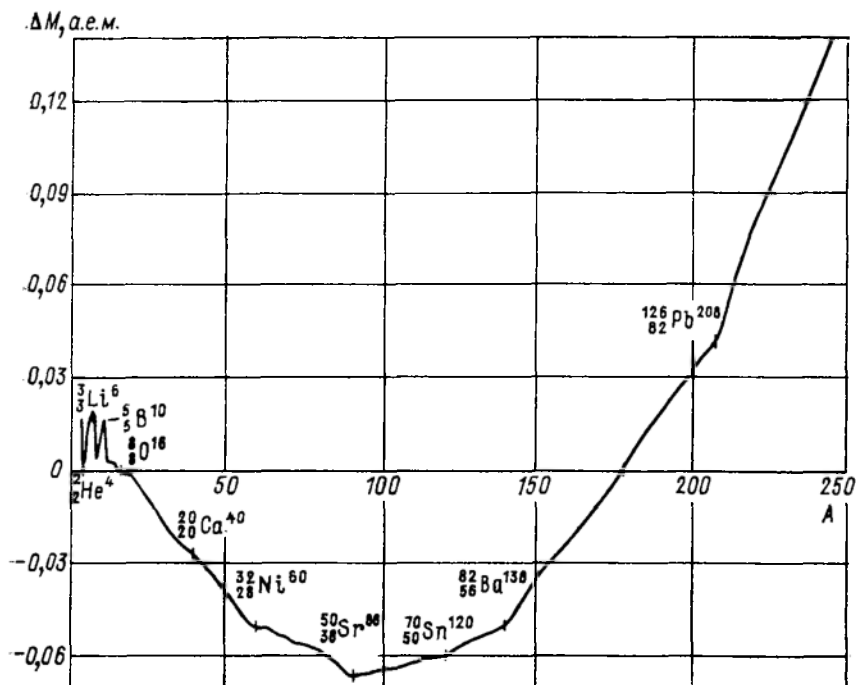
Выраженная в мегаэлектронвольтах энергия связи нуклонов в ядре, по К. Ф. Вейцеккеру, имеет вид

$$E_{\text{св}} = A [-15,75 + 17,8A^{-1/3} + 0,71Z^2/A^{4/3} + 23,7(A - 2Z^2)/A^2].$$

Здесь первый член характеризует объемную энергию, второй — поверхностную, третий — кулоновскую, четвертый — энергию симметрии.

Графически общий вид зависимости дефекта масс в а. е. м. от массового числа A показан на фиг. 4.1. Из рисунка видно, что дефект масс положителен для ядер легче O^{16} . При $A > 20$ он становится отрицательным. Затем у тяжелых ядер вследствие электростатического отталкивания протонов он начинает расти и у ядер с $A > 180$ вновь становится положительным.

Ядерная физика широко пользуется понятием *энергии покоя*. Энергия покоя — это энергия частицы, которая не движется и находится за пределами влияния других объектов. Именно для нее действительно соотношение $E=mc^2$. Если же частица движется, ее масса соответственно скорости также изменяется. Так, электрон, движущийся со скоростью 282 100 км/с, свою массу утраивает, при скорости 298 500 км/с его масса становится в 10,79 раз больше, а при 299 400 км/с возрастает в 20,58 раза.



4.1. Дефект масс.

По этой причине никакое тело, имеющее массу покоя, не может двигаться со скоростью света.* По этой же причине фотоны нельзя остановить, ибо их масса покоя равна нулю.

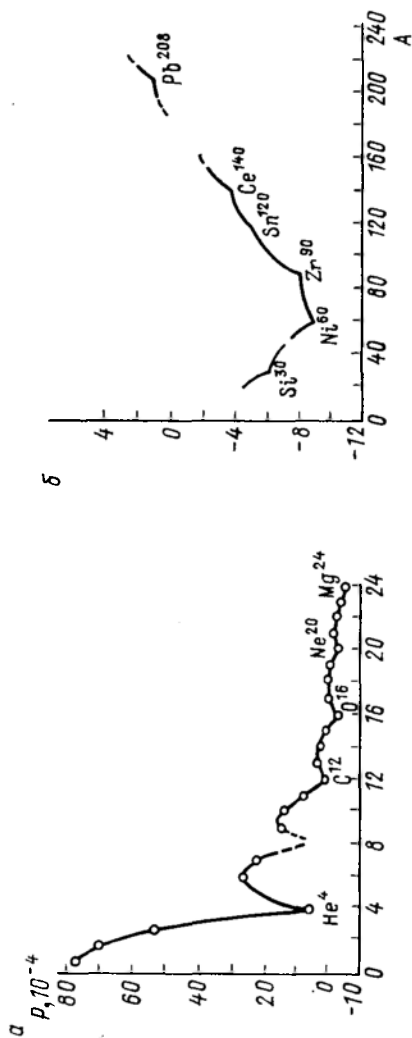
Энергия связи элементарных частиц в атомах составляет малую долю их энергии покоя. Так, например, энергия связи электрона в атоме H равна всего лишь 0,0025 % от энергии покоя. В атомных ядрах, где нуклоны связаны более сильно, энергия их связи составляет примерно лишь 1 % суммы энергий покоя составляющих ядра нуклонов.

Дефект массы, рассчитанный на один нуклон, называется удельным дефектом массы или *упаковочным коэффициентом* P :

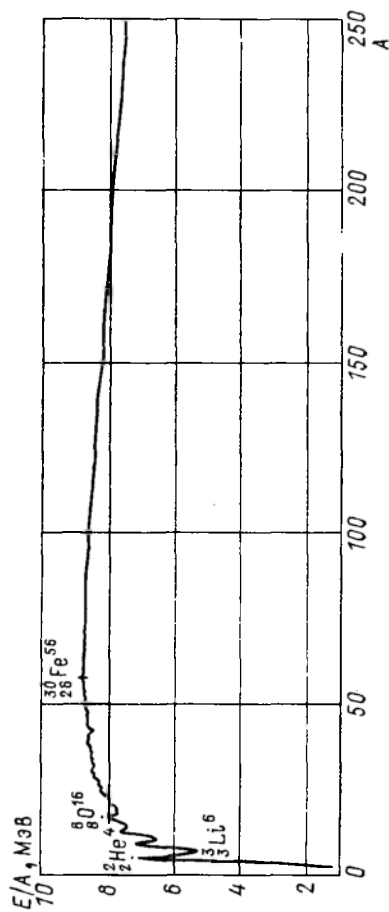
$$P = \Delta M / A.$$

Зависимость упаковочного коэффициента от массового числа показана на фиг. 4.2. Из рисунка видно, что наименьшие

* Дж. Фейнберг [1981 г.] пишет, что специальная теория относительно-сти «не позволяет частицам лишь переходить световой барьер», но не запрещает им всегда находиться по любую сторону этого барьера [с. 316]. Основываясь на этом, Фейнберг и независимо от него Дж. Судартан выдвинули гипотезу о существовании *таххиона* — частицы, скорость движения которой в вакууме всегда больше скорости света.



4.2. Зависимость упаковки
вочного коэффициента
от массового числа.
Элементы: a — легкие, b —
тяжелые.



4.3. Зависимость удельной энергии
связи нуклонов в ядре от массового
числа.

значения удельного дефекта массы соответствуют наиболее устойчивым ядрам.

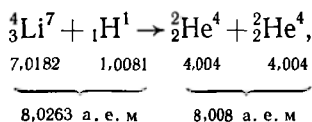
Упаковочный коэффициент, таким образом, подобно дефекту масс характеризует устойчивость атомного ядра. Его обычно выражают в виде *удельной энергии связи нуклонов в ядре*:

$$E/A = (\Delta M/A) \cdot 931 \text{ МэВ} = p \cdot 931 \text{ МэВ}.$$

Зависимость E/A от массового числа показана на фиг. 4.3. Из рисунка следует, что удельная энергия связи для разных ядер различна. В легких ядрах она минимальна (около 1 МэВ), затем скачкообразно растет, достигает максимального значения в ядрах атомов группы Fe (около 8,7 МэВ) и затем медленно понижается до 7,5 МэВ в ядре U.

Соответственно этому при сложении и делении ядер энергия выделяется лишь у легких (H, He, Li) и тяжелых (Th, U, Pu) элементов. Элементы середины таблицы Менделеева для этих целей служить не могут. Ядра таких атомов, как Fe, Ag, Au, Hg, настолько устойчивы, что не детонируют даже при взрыве водородных бомб.

При синтезе ядер He, как это показали еще в 1932 г. Дж. Кокрофт и Э. Уолтон,



возникающая разность масс эквивалентна $E = 17,25 \text{ МэВ}$. Именно такова энергия у образующихся при этом α -частиц.

Итак, минимальные значения удельной энергии связи приходятся на легкие ядра с нечетным числом протонов и нейтронов ${}^1_1\text{H}^2$, ${}^3_3\text{Li}^6$, ${}^{15}_{15}\text{B}^{10}$, ${}^7_7\text{N}^{14}$. Максимальные значения удельной энергии характеризуют, напротив, ядра с четным числом протонов и нейтронов ${}^2_2\text{He}^4$, ${}^{12}_6\text{C}^{12}$, ${}^{16}_8\text{O}^{16}$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}^{40}$, ${}^{56}_{26}\text{Fe}^{56}$, ${}^{60}_{28}\text{Ni}^{60}$. Эта закономерность имеет огромное значение для объяснения распространенности в природе различных атомов. В целом высокие значения удельной энергии связи характеризуют наиболее устойчивые и потому более распространенные ядра атомов. Минимальные значения энергии связи нуклонов в ядре отвечают ядрам малоустойчивым, редко встречающимся и на Земле, и в космосе.

Устойчивость атомных ядер зависит в значительной степени от соотношения протонов и нейтронов. Для устойчивых ядер до $A=40$ это соотношение равно 1. По мере дальнейшего роста числа протонов для ослабления сил кулоновского отталкивания ядра вовлекают дополнительные нейтроны, число которых с ростом Z быстро растет и достигает у Pb 44. Начиная с $Z=83$ и далее, несмотря на дальнейшее увеличение числа нейтронов в ядрах, все они становятся неустойчивыми, радиоактивными.

Z	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
9								*	*	F ¹⁹	*	
8						*	*	O ¹⁶	O ¹⁷	O ¹⁸	*	
7					*	*	N ¹⁴	N ¹⁵	*	*		
6				*	*	C ¹²	C ¹³	*	*			
5			*		B ¹⁰	B ¹¹	*					
4			*	?	Be ⁹	*						
3			Li ⁶	Li ⁷	*	*						
2		He ³	He ⁴	*								
1	H ¹	D ²	*									
0		*										

4.4. Устойчивость атомных ядер от H до F как функция соотношения протонов и нейтронов [Ферми Э., 1952 г.].

Звездочками обозначены радиоактивные ядра.

Картину соотношения протонов и нейтронов в ядрах атомов до $Z=9$ можно видеть на фиг. 4.4.

Поскольку связь нуклонов в ядре обусловлена обменом между ними мезонами, можно ожидать, что ядра с четными числами протонов и нейтронов будут более устойчивыми, чем ядра с нечетными Z и N . Уже распределение по этому признаку 274 стабильных изотопов (табл. 4.1) подтверждает это предположение.

В последней группе (Z и N нечетные, A четные) из шести изотопов ${}^1_1\text{D}^2$, ${}^3_3\text{Li}^6$, ${}^5_5\text{B}^{10}$, ${}^7_7\text{N}^{14}$, ${}^{21}_{19}\text{K}^{40}$, ${}^{27}_{23}\text{V}^{50}$, строго говоря, ста-

ТАБЛИЦА 4.1

Зависимость числа стабильных изотопов от четности Z , N и A

Z	N	A	Пример	Число изотопов
Чет.	Чет.	Чет.	${}^8_8\text{O}^{16}$	166
»	Нечет.	Нечет.	${}^{15}_{14}\text{Si}^{29}$	55
Нечет.	Чет.	»	${}^8_7\text{N}^{15}$	47
»	Нечет.	Чет.	${}^{21}_{19}\text{K}^{40}$	6

бильны лишь первые четыре. K^{40} радиоактивен с $T_{1/2} = 1,4 \cdot 10^9$ лет, а V^{50} — долгоживущий изотоп с $T_{1/2} = 10^{15}$ лет.

Четность Z , N и A сказывается в числе изотопов у отдельных элементов, в их устойчивости и распространенности, в наличии или отсутствии соседних изобар, в проявлении так называемых «магических чисел».

Все элементы с четным Z имеют по несколько изотопов. Даже редкий в земной коре Be, кларк которого составляет 2 г/т, имеет 5 изотопов ${}^4\text{Be}^{7,8,9,10,11}$, из них один ${}^9\text{Be}$ стабильный.

В ядрах с четным Z до ${}^{28}\text{Ni}$ один четный изотоп по распространенности резко преобладает над другими. Так, распространенность, %: ${}^2\text{He}^4$ —99,99, ${}^6\text{C}^{12}$ —98,89, ${}^8\text{O}^{16}$ —99,76, ${}^{10}\text{Ne}^{20}$ —90,92, ${}^{12}\text{Mg}^{24}$ —78,60, ${}^{16}\text{Si}^{32}$ —95,51. У Ni среди изотопов ${}^{28}\text{Ni}^{58,60,61,62,64}$ распространенность ${}^{30}\text{Ni}^{58}$ составляет 67,76 %.

У ядер с четным $Z > 28$ распространенность изотопов более равномерная. Так, у Mo семь стабильных изотопов ${}^{42}\text{Mo}^{92,94,95,96,97,98,100}$ имеют распространенность соответственно 15,86; 9,12; 15,7; 16,5; 9,45; 23,75; 9,62 %.

У ядер с четным Z изотопы стабильны с четным и нечетным числом нейтронов. Поэтому близка между собой и распространенность таких изотопов. Это видно на вышеприведенном примере с Mo.

Аналогичную картину можно наблюдать у Yb:

Изотопы	${}^{98}_{70}\text{Yb}^{168}$	${}^{100}_{70}\text{Yb}^{170}$	${}^{101}_{70}\text{Yb}^{171}$	${}^{102}_{70}\text{Yb}^{172}$
Распространенность, % . .	0,140	3,03	14,31	21,82
Изотопы	${}^{103}_{70}\text{Yb}^{173}$	${}^{104}_{70}\text{Yb}^{174}$	${}^{106}_{70}\text{Yb}^{176}$	
Распространенность, % . .	16,13	31,84	12,73	

Но среди изотопов с четным Z и нечетным N отсутствуют ядра, имеющие A , равные соседним изобарам. Так, например, у Mo отсутствуют изотопы с $A=93$ и 99. Эти массовые числа свойственны ядрам соседних ${}^{41}\text{Nb}^{93}$ и ${}^{43}\text{Tc}^{99}$.

Изотоп ${}^{41}\text{Nb}^{93}$ устойчив. Его распространенность в природе составляет 100 %. Изотоп ${}^{43}\text{Tc}^{99}$ радиоактивен с $T_{1/2} = 2,12 \times 10^5$ лет. В природе он практически не встречается. Это различие между ними находит себе сравнительно простое объяснение. В ряду ${}^{41}\text{Nb}$ — ${}^{42}\text{Mo}$ — ${}^{43}\text{Tc}$ — ${}^{44}\text{Ru}$ последний элемент, как и Mo, имеет семь стабильных изотопов и в том числе изотоп с $A=99$ и распространенностью 12,8 %. Таким образом, ядро ${}^{43}\text{Tc}^{99}$, будучи соседним изобаром по отношению к ${}^{44}\text{Ru}^{99}$, оказывается нежизнеспособным. По этой же причине, по-видимому, в природе отсутствует Pm:

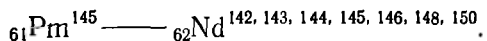


ТАБЛИЦА 4.2

Радиоактивные изобары в ряду Tl—At

Элемент	Устойчивые ядра с массой A	Радиоактивные ядра с массой A	Число радиоактивных изобар
Tl	203, 205	206, 207, 208, 209, 210	5
Pb	204, 206, 207, 208	209, 210, 211, 212, 214	5
Bi	209	210, 211, 212, 213, 214, 215	6
Po	—	210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218	9
At	—	215, 216, 217, 218, 219	5

Его ядру соответствует устойчивый изотоп ${}_{62}\text{Nd}^{145}$ с распространенностью 8,30 %.

В приведенных примерах роль четности Z проявилась и в числе изотопов (у четных ${}_{42}\text{Mo}$, ${}_{44}\text{Ru}$, ${}_{60}\text{Nd}$ — по 7 изотопов, у соседних с ними нечетных ${}_{41}\text{Nb}$, ${}_{43}\text{Tc}$, ${}_{61}\text{Pm}$ — по одному), и в их распространенности (Tc и Pm в природе не встречаются, Nb в земной коре составляет 20 г/т).

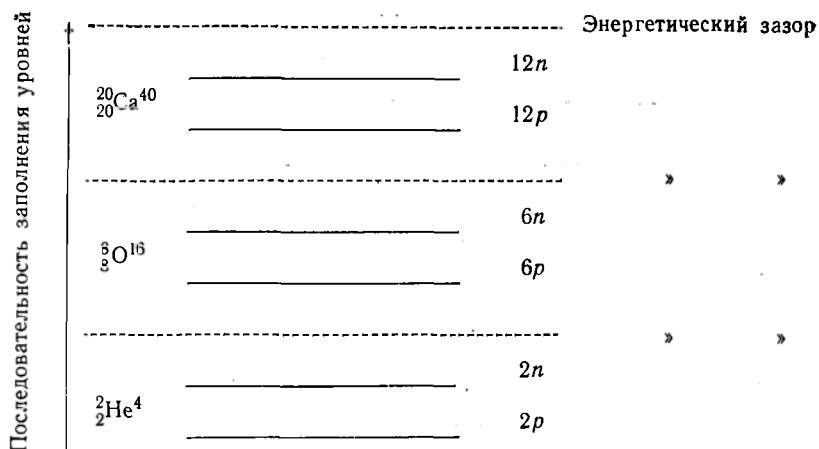
Неустойчивость соседних изобар увеличивается с ростом Z и становится особенно заметной у тяжелых ядер. В результате этого в ряду ${}_{81}\text{Tl}$ — ${}_{82}\text{Pb}$ — ${}_{83}\text{Bi}$ — ${}_{84}\text{Po}$ — ${}_{85}\text{At}$ все соседние по Z изобары радиоактивны (табл. 4.2).

Значение четности Z и N особенно ярко проявляется в ядрах с «магическими числами» протонов и нейтронов.

Магические ядра — это атомные ядра, содержащие 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 протонов или нейтронов. Они отличаются от соседних ядер повышенной устойчивостью, большей распространенностью в природе и другими свойствами.

Согласно оболочечной модели строения ядра, нуклоны, его составляющие, движутся не хаотически, а независимо в самосогласованном поле самих нуклонов, стремясь полностью заполнить оболочки N и Z , обладающие определенными энергетическими уровнями. Эти уровни разделены сильными энергетическими зазорами. Поэтому каждое ядро имеет ряд дискретных энергетических состояний, каждое из которых описывается значениями ядерных «квантовых чисел» n , l , m и j , где n характеризует расположение уровней, l — число нуклонов данного состояния, m — магнитный момент ядра, j — спин, характеризующий собственный момент количества движения.

Заполнение квантовых уровней протонами и нейтронами в ядре схематически может быть показано следующим образом.



Начиная с ядра ${}^{32}_{28}\text{Ni}^{60}$ и далее магические числа можно выразить формулой

$$N_{\text{маг}} = n^3/3 + n^2 + (8/3)n + 2,$$

где n — число натурального ряда начиная с 3. Так, при $n=3$ имеем

$$27 : 3 + 9 + 8 : 3 \cdot 3 + 2 = 28 \quad \text{или} \quad {}^{32}_{28}\text{Ni}^{60},$$

при $n=4$

$$64 : 3 + 16 + 8 : 3 \cdot 4 + 2 = 50 \quad \text{или} \quad {}^{50}_{38}\text{Sr}^{88} \quad \text{и} \quad {}^{70}_{50}\text{Sn}^{120},$$

при $n=5$

$$125 : 3 + 25 + 8 : 3 \cdot 5 + 2 = 82 \quad \text{или} \quad {}^{82}_{56}\text{Ba}^{138},$$

при $n=6$

$$216 : 3 + 36 + 8 : 3 \cdot 6 + 2 = 126 \quad \text{или} \quad {}^{126}_{82}\text{Pb}^{208}.$$

Таким образом, общий ряд магических ядер составляет

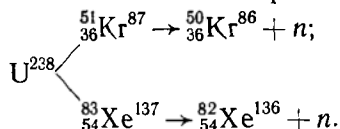
$${}^2_2\text{He}^4, {}^8_8\text{O}^{16}, {}^{20}_{20}\text{Ca}^{40}, {}^{32}_{28}\text{Ni}^{60}, {}^{50}_{38}\text{Sr}^{88}, {}^{70}_{50}\text{Sn}^{120}, {}^{82}_{56}\text{Ba}^{138}, {}^{126}_{82}\text{Pb}^{208}.$$

В этом ряду ядра He, O, Ca и Pb, имеющие магические числа и протонов, и нейтронов, получили название *дважды магических*.

Как уже отмечалось, магические числа проявляются в повышенной устойчивости ядер с магическим числом p или n . Энергия связи нуклонов в таких ядрах значительно выше. Так, в ядре ${}^2_2\text{He}^4$ она составляет ~ 7 МэВ на 1 нуклон, в ядре же соседнего ${}^3_3\text{Li}^6$ около 5,3 МэВ. У ядер с числом нейтронов 124—128 энергия отрыва 82-го протона равна $\sim 8,5$ МэВ, тогда как энергия отрыва 83-го протона лишь 4,4 МэВ.

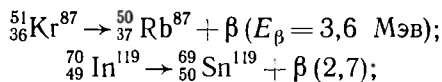
В свою очередь, при присоединении (прилипании) к ядру с магическим числом одного протона или нейтрона энергия связи нуклона в ядре резко уменьшается и происходит выброс нейтрона.

Например, в числе продуктов деления U^{238} образуются ядра Кг и Хе, являющиеся источниками нейтронов:

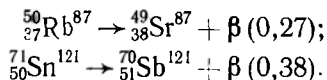


Уменьшение же энергии прилипания нуклона к ядру с магическим числом протонов или нейтронов, т. е. «нежелание» нуклона войти в ядро, отражается в уменьшении вероятности захвата нейтронов или, как говорят физики, сводится к уменьшению эффективного сечения захвата нейтронов. Так, у ядер ${}^{50}_{38}\text{Sr}^{88}$, ${}^{82}_{56}\text{Ba}^{138}$, ${}^{126}_{82}\text{Pb}^{208}$ эффективное сечение нейтронов с энергией 1 МэВ уменьшается в 10—100 раз по сравнению с ядрами, у которых оболочки нуклонами полностью не заполнены. После магического ядра ${}^{82}_{56}\text{Ba}^{138}$ начинается α -распад тяжелых ядер. При этом у тяжелых атомных ядер, обладающих радиоактивными свойствами, энергия α - и β -распада при переходе через магические числа испытывает резкий скачок. При этом радиоактивные ядра Bi, Po, At, выбрасывая α -частицы, сообщают им максимальную энергию, если в ядре остается 128 нейтронов, и минимальную — если в ядре остается магическое число нейтронов, равное 126. Иными словами, ядро со 126 нейтронами имеет минимум свободной энергии и тем самым становится наиболее устойчивым.

В противоположность этому если при β -распаде образуется ядро с магическим числом нейтронов или протонов, то энергия β -частиц оказывается необычайно большой. Так,



однако



Таким образом, переход Кг и Rb сопровождается выбросом β -частиц с энергией, в 13 раз большей, чем при переходе Rb в Sr, а переход In в Sn — выбросом электронов в 7 раз большей энергии, чем при переходе Sn в Sb.

В итоге ядра с магическими числами протонов и нейтронов имеют наибольшее число изотопов (табл. 4.3) и изотопов (табл. 4.4).

Число изотопов резко уменьшается у элементов, следующих за магическими ядрами (табл. 4.5).

ТАБЛИЦА 4.3

Стабильные и долгоживущие изотопы магических ядер

Z	Элемент	n	A	Распростра- ненность, %	Z	Элемент	n	A	Распростра- ненность, %
2	He	1	3	0,00013	50	Sn	62	112	0,95
		2	4	99,99987			64	114	0,65
8	O	8	16	99,7587			65	115	0,34
		9	17	0,0374			66	116	14,24
		10	18	0,2039			67	117	7,57
20	Ca	20	40	96,92			68	118	24,01
		22	42	0,64			69	119	8,58
		23	43	0,132			70	120	32,97
		24	44	2,13			72	122	4,71
		26	46	0,0032			74	124	5,98
		28	48	0,179	56	Ba	74	130	0,10—0,13
28	Ni	30	58	67,8			76	132	0,097—0,19
		32	60	26,2			78	134	2,41—2,60
		33	61	1,25			79	135	6,59—6,73
		34	62	3,60			80	136	7,81—8,07
		36	64	1,16			81	137	11,32—11,9
38	Sr	46	84	0,56			82	138	70,4—71,66
		48	86	9,86	82	Pb	122	204	1,55
		49	87	7,02			124	206	22,51
		50	88	82,56			125	207	22,60
							126	208	53,34

Подобно изотопам число изотонов среди ядер, следующих за изотонами с магическими числами, сокращается до 1 или равно 0 (табл. 4.6).

ТАБЛИЦА 4.4

Стабильные и долгоживущие изотопы с магическими числами нейтронов

Магическое число нейтронов	Изотопы	Всего
2	${}^2_1\text{T}$, ${}^2_2\text{He}$	2
8	${}^8_7\text{N}$, ${}^8_8\text{O}$	2
20	${}^{20}_{16}\text{S}$, ${}^{20}_{17}\text{Cl}$, ${}^{20}_{18}\text{Ar}$, ${}^{20}_{19}\text{K}$, ${}^{20}_{20}\text{Ca}$	5
28	${}^{28}_{20}\text{Ca}$, ${}^{28}_{22}\text{Ti}$, ${}^{28}_{23}\text{V}$, ${}^{28}_{24}\text{Cr}$, ${}^{28}_{26}\text{Fe}$	5
50	${}^{50}_{36}\text{Kr}$, ${}^{50}_{37}\text{Rb}$, ${}^{50}_{38}\text{Sr}$, ${}^{50}_{39}\text{Y}$, ${}^{50}_{40}\text{Zr}$, ${}^{50}_{42}\text{Mo}$	6
82	${}^{82}_{54}\text{Xe}$, ${}^{82}_{56}\text{Ba}$, ${}^{82}_{57}\text{La}$, ${}^{82}_{58}\text{Ce}$, ${}^{82}_{59}\text{Pr}$, ${}^{82}_{60}\text{Nd}$, ${}^{82}_{62}\text{Sm}$	7
126	${}^{126}_{82}\text{Pb}$, ${}^{126}_{83}\text{Bi}$	2

ТАБЛИЦА 4.5

Соотношение числа изотопов у элементов с магическими числами нуклонов и соседними ядрами

Магические ядра		Соседнее ядро		Магические ядра		Соседнее ядро	
Элемент	Число изотопов	Элемент	Число изотопов	Элемент	Число изотопов	Элемент	Число изотопов
^8O	3	^9F	1	^{50}Sn	10	^{51}Sb	2
^{20}Ca	6	^{21}Sc	1	^{56}Ba	7	^{57}La	2
^{28}Ni	5	^{29}Cu	2	^{82}Pb	4	^{83}Bi	1

В конечном итоге четные магические ядра атомов оказываются наиболее устойчивыми, а потому и наиболее распространенными в природе. Так, в массе земной коры кислород оказывается наиболее распространенным среди всех легких элементов (его кларк 470 000 г/т), а Pb (кларк 16 г/т) — среди тяжелых. Элементы с четными порядковыми номерами в целом составляют 87 % массы земной коры, элементы же с нечетными номерами — всего лишь 13 %. В космосе среди всех элементов исключительная роль принадлежит дважды магическим ядрам He.

ТАБЛИЦА 4.6

Число изотопов у элементов с магическим числом нейтронов и у соседних ядер

«Магические» ядра		«Немагические» ядра		
Число нейтронов	Число изотопов	Число нейтронов	Число изотопов стабильных	Их распространенность, %
	$^2\text{T}, ^2\text{He}$			
2	(2)	3	^3Li (1)	7,18—7,52
	$^8\text{C}, ^8\text{N}, ^8\text{O}$			
8	(3)	9	^9O (1)	0,0374
	$^{20}\text{S}, ^{20}\text{Cl}, ^{20}\text{Ar}, ^{20}\text{K}, ^{20}\text{Ca}$			
20	(5)	21	^{21}K (1)	0,0119
	$^{28}\text{Ca}, ^{28}\text{Ti}, ^{28}\text{V}, ^{28}\text{Cr}, ^{28}\text{Fe}$			
28	(5)	29	^{29}Cr (1)	9,55
	$^{50}\text{Kr}, ^{50}\text{Rb}, ^{50}\text{Sr}, ^{50}\text{Y}, ^{50}\text{Zr}, ^{50}\text{Mo}$			
50	(6)	51	^{51}Zr (1)	11,23
	$^{82}\text{Xe}, ^{82}\text{Ba}, ^{82}\text{La}, ^{82}\text{Ce}, ^{82}\text{Pr}, ^{82}\text{Nd}, ^{82}\text{Sm}$			
82	(7)	83	^{83}Nd (1)	12,14—12,32
	$^{126}\text{Tl}, ^{126}\text{Pb}, ^{126}\text{Bi}, ^{126}\text{Po}$			
126	(4)	127	Нет (0)	—

РАДИОАКТИВНОСТЬ. ВВЕДЕНИЕ В ГЕОХИМИЮ ИЗОТОПОВ

Изотопные методы помогают решать три главные проблемы формирования гидротермальных месторождений: установление времени рудообразования, определение физико-химических параметров процесса рудообразования, выявление источников рудообразующих веществ.

Ю. А. Шуколюков, 1980

РАДИОАКТИВНОСТЬ

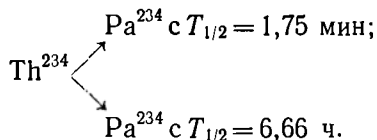
Явление радиоактивности — первый ядерный процесс, обнаруженный человеком. Сущность его состоит в самопроизвольном распаде ядер с испусканием одной или нескольких частиц. Атомные ядра, подверженные такому распаду, называются *радиоактивными*; ядра, не поддающиеся радиоактивному распаду, называются стабильными.

Необходимым условием радиоактивности является его энергетическая выгодность, состоящая в удовлетворении условия

$$M_{p.я} > \Sigma M_{я.о} + M_{ч},$$

где $M_{p.я}$ — масса радиоактивного ядра; $M_{я.о}$ — масса ядерных осколков; $M_{ч}$ — масса частиц, вылетающих при радиоактивном распаде ядра.

Радиоактивный процесс — и это следует постоянно помнить — процесс *статистический*. Одинаковые ядра распадаются за различное время. Поэтому лишь очень большое число распадов в среднем не зависит от температуры, давления, агрегатного состояния и других факторов и в этом смысле является физической характеристикой распада. В гл. 4 приводились примеры одинаковых по составу ядер, имеющих существенно разные периоды полураспада, ядер-изомеров. Здесь можно назвать и другой пример. Так, изомерами являются радиоактивные ядра Pa, образующиеся за счет ядер Th²³⁴:



К радиоактивным относят ядра, время жизни которых лежит в интервале от 10^{-9} до 10^{22} лет. Интервал этот определяется возможностями техники эксперимента наших дней. Не исключено, что он заметно расширится в будущем. Вот почему

предвидение В. И. Вернадского о том, что «бренность есть свойство всех элементов», может оказаться реальностью.

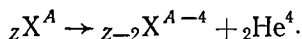
Физическая же область времен жизни ядер охватывает интервал от весьма больших значений до примерного времени пролета * частицы определенной энергии сквозь другую.

Несмотря на огромный прогресс знаний в области радиоактивности, обусловленный прежде всего потребностями освоения внутриядерной энергии, причины радиоактивности остаются загадочными. Ю. М. Широков и Н. П. Юдин [1980] приводят такой тому пример. Ядро атома урана ${}_{91}^{146}\text{U}^{238}$ живет в среднем 10^{10} лет, т. е. 10^{17} с. За это время составляющие его нуклоны совершают примерно 10^{38} оборотов. И вот на $10^{38} + 1$ -м обороте ядро вдруг (!) испускает α -частицу и распадается. Почему? Ответить на этот вопрос пока очень трудно.

У каких же ядер и в чем состоит радиоактивный распад?

Для тяжелых ядер выгоден α -распад, ибо при энергии связи $E_{\text{св}}$ ядра ${}^4_2\text{He}$, равной 28 МэВ, отрыв каждого из четырех нуклонов от ядра составляет 6 МэВ, а сама α -частица, вылетая из ядра, имеет кинетическую энергию всего лишь 4 МэВ.

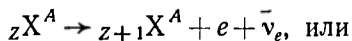
При α -распаде ${}_Z\text{X}^A$ — материнское ядро превращается в дочернее ${}_{Z-2}\text{X}^{A-4}$, и образуется ядро He:



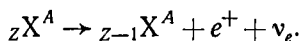
Сейчас известно более 200 α -ядер. Они свойственны атомам элементов с $Z > 83$. Время α -распада охватывает огромный диапазон — от 10^{-6} с у ${}_{86}\text{Rn}^{215}$ до $1,4 \cdot 10^{17}$ лет у ${}_{82}\text{Pb}^{204}$.

При β -распаде в ядре происходят переходы:

а) $n \rightarrow p + e + \bar{\nu}_e$, т. е.



б) $p \rightarrow n + \beta^+ + \bar{\nu}_e$, т. е.



Случай «а» называют электронным β -распадом, «б» — позитронным β -распадом.

Как уже отмечалось выше, β -распад происходит за счет слабых взаимодействий, интенсивность которых во много раз меньше ядерных сил. Время жизни β -ядер составляет поэтому примерно 10^3 с.

При γ -распаде в результате электромагнитного взаимодействия радиоактивное ядро испускает γ -кванты. Массовое A и порядковое Z числа при этом не изменяются. Время жизни γ -активных ядер — минуты, часы и более.

* При радиусе ядра $R = 5 \cdot 10^{-13}$ см и скорости v протонов и нейтронов в нем $\sim 10^9$ см/с (1/30 скорости света) время пролета $\tau = R/v = 5 \cdot 10^{-22}$ с.

Наконец, ряду радиоактивных ядер свойствен самопроизвольный, непрерывно идущий, спонтанный распад-деление.

Рождение тех или иных частиц обуславливается энергией воздействующих на ядро квантов. Так, при энергиях $10-10^2$ кэВ ядра излучают γ -кванты; при $E \geq 1$ МэВ рождаются пары $\beta^- + \beta^+$; при энергии ~ 10 МэВ из ядра можно вырвать протон или нейтрон; если ядрам сообщить энергию ≤ 150 МэВ, то при столкновениях они разваливаются до элементарных частиц; при энергиях, больших 150 МэВ, рождаются новые частицы, сначала пионы, а затем — все более и более тяжелые.

Вероятность λ распада N ядер за единицу времени в среднем, т. е. $N\lambda$, называется *активностью* A :

$$A = N\lambda = -dN/dt,$$

где $-dN/dt$ указывает, что общее число радиоактивных ядер во времени уменьшается.

Для оценки активности распада приняты единицы: кюри и резерфорд. $1 \text{ Ки} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$, $1 \text{ мКи} = 10^{-3} \text{ Ки}$, $1 \text{ мкКи} = 10^{-6} \text{ Ки}$, $1 \text{ Рд} = 10^6 \text{ с}^{-1}$. Активность нуклида в радиоактивном источнике измеряется в беккерелях (Бк) ($1 \text{ Рд} = 10^6 \text{ Бк}$).

Основной закон радиоактивного распада гласит:

$$N = N_0 e^{-\lambda t},$$

где N_0 — число радиоактивных ядер в произвольно выбранный начальный момент $t=0$; λ — вероятность распада ядра за единицу времени; N — число одинаковых нестабильных ядер.

Как уже отмечалось, большинство радиоактивных ядер в силу коротких периодов полураспада в природе не встречается. Долгоживущих изотопов известно около 20. Важнейшими из них являются ${}_{90}\text{Th}^{232}$ ($T_{1/2} = 10^{10}$ лет), ${}_{92}\text{U}^{238}$ ($T_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$ лет), ${}_{92}\text{U}^{235}$ ($T_{1/2} = 7,1 \cdot 10^8$ лет), ${}_{19}\text{K}^{40}$ ($T_{1/2} = 1,4 \cdot 10^9$ лет).

Наиболее употребительные короткоживущие изотопы приведены в табл. 5.1.

Деление тяжелых ядер, как известно, сопровождается выделением энергии, ибо масса исходного ядра всегда больше

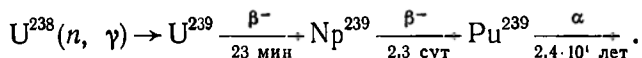
ТАБЛИЦА 5.1

Наиболее употребительные радиоактивные изотопы

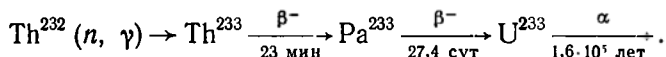
Изотоп	Тип	$T_{1/2}$	E_{γ} или $E_{\beta \text{ max}}$, МэВ	Изотоп	Тип	$T_{1/2}$	E_{γ} или $E_{\beta \text{ max}}$, МэВ
Pm^{147}	β	2,66 года	0,22	Se^{75}	γ	125 сут	0,27
Sr^{90}	β	2,7 года	0,61	Ir^{192}	γ	74,37 сут	0,31
Ce^{144}	β	284 сут	0,30	Cs^{137}	γ	30 лет	0,66
Ru^{106}	β	1 год	0,04	Cs^{134}	γ	2,07 года	0,79
Tm^{170}	γ	129 сут	0,08	Co^{60}	β, γ	5,24 года	1,33

суммы масс образующихся осколков, а разнице исходной и конечных масс и эквивалентна эта энергия. Суммарная кинетическая энергия осколков от деления ядра U достигает 200 МэВ в одном акте деления или 0,85 МэВ на нуклон, что в 2 млн. раз превышает энергию, выделяющуюся при сгорании 1 кг нефти. Это делает U и трансурановые элементы важными источниками ядерной энергии.

Ядерным топливом является редкий природный изотоп U^{235} и плутоний*, искусственно получаемый из более широко распространенного изотопа U^{238} по схеме



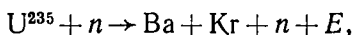
Другим ядерным горючим может являться U^{233} , получаемый из ${}_{90}Th^{232}$ по схеме



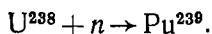
${}_{92}U^{238}$ оказался экономически более выгодным ядерным топливом, чем Th^{232} , поэтому последний широкого применения не нашел.

Ядерная энергия в СССР нашла себе огромное применение в реакторах многочисленных атомных электростанций. В зависимости от энергии нейтронов, которыми облучается ядерное топливо, различают ядерные реакции на тепловых (энергия нейтронов до 10^5 эВ) и быстрых (более 10^5 эВ) нейтронах.

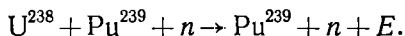
Реакции на тепловых нейтронах схематически можно записать так:



или



Реакцию на быстрых нейтронах можно осуществить на смеси:



К 1990 г. основная часть атомной энергии будет получаться в нашей стране за счет реакций на быстрых нейтронах. О масштабах роста этой отрасли энергетики можно судить по такому сравнению: первая атомная электростанция в Обнинске имела мощность 5 МВт, а один первый блок Ленинградской атомной станции имеет мощность 1000 МВт. Такие темпы развития атомной энергетики, по словам академика А. П. Александрова, уже в ближайшее время позволят заменить почти 25 % всего сжигаемого органического топлива

* Плутоний до 1971 г. был известен лишь как продукт ядерных котлов. В 1971 г. появилось сообщение об открытии плутония в бастенезите $Ce[CO_3]F$ из месторождения Маунтин-Пасс, Калифорния, США.

Возможность различных колебаний изотопного состава стабильных элементов впервые была подтверждена английскими физиками Бриско и Рабинсоном в 1925 г. при исследовании атомной массы В из минералов различных месторождений. В 1932 г. английский геолог А. Холмс предложил использовать колебания изотопного состава Са при петрогенетических исследованиях. Изотопные исследования С американскими физиками А. О. Ц. Ниром, Е. А. Гульбрансеном и Ф. А. Мерфи позволили Ф. Е. Викману в Швеции в 1941 г. рассчитать общее количество угля и битума в природном углеродном цикле.

В Советском Союзе изотопные исследования особенно бурно развивались в послевоенное время, и здесь нельзя не назвать в связи с этим таких выдающихся исследователей, как Э. К. Герлинг, А. И. Тугаринов, А. П. Виноградов, Э. М. Галимов, В. А. и Л. Н. Гриненко, К. К. Жиров, А. К. Лаврухина, Ю. А. Шуколюков, Л. К. Левский, Э. В. Собонович, И. М. Горехов.

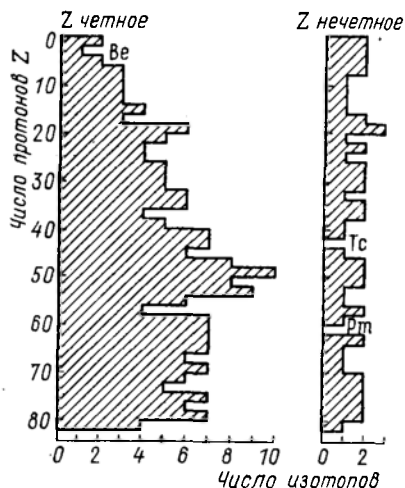
Бурному развитию геохимии изотопов способствуют многочисленные области их научного и практического применения. Изучение геохимии изотопов позволяет определять возраст минералов, пород, формаций. Для этих целей широко используются изотопные соотношения U—Pb, K—Ar, C, Sr. По изотопному составу H, C, N, O, S удается установить биогенное происхождение проблематичных ископаемых, например шунгита. Изотопный состав С в магматических породах может служить индикатором былых явлений контаминации и гибридизма. Наконец, установление условий разделения изотопов в природе может явиться ответом на сложный и очень важный вопрос об источниках минерального вещества.

Изотопы H, B, C, N, O, S, Cl в природе разделяются в ходе геохимических процессов. Многочисленные изотопы образуются при ядерных превращениях. Таковы изотопы U, Pa, Ac, Ra, Rn, Po, Bi, Sm, Re, Lu, Rb, K, Pb, Os, Hf, Sr, Ca, Ar.

Разделение изотопов при геохимических процессах происходит вследствие диффузии, испарения, дистилляции и кристаллизации. Разделению изотопов способствуют биохимические процессы.

В целом можно отметить, что в природе фракционирование и перераспределение изотопов особенно отчетливо наблюдается на легких элементах, ибо в легких ядрах наиболее сильно сказывается появление каждого нового нейтрона. Ряд ${}^1\text{H}^1$ — ${}^2\text{D}^2$ — ${}^3\text{T}^3$ —достаточно яркий тому пример.

Поскольку все изотопы одного элемента, имея одинаковую электронную конфигурацию атома, характеризуются тождественностью химических свойств, предполагалось, что эти свойства практически неразличимы. Однако в настоящее время



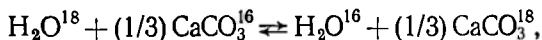
5.1. Число стабильных изотопов у элементов с четным и нечетным числом протонов, включая радиоактивные изотопы с $T_{1/2} > 10^9$ лет [Хёфс И., 1983].

гическими числами протонов. Эта закономерность наглядно показана на фиг. 5.1.

В изотопной геохимии [Хёфс И., 1983] пользуются понятием *коэффициент разделения* α , который представляет собой отношение содержаний любых двух изотопов в одном химическом соединении А к содержаниям соответствующих изотопов в другом химическом соединении В:

$$\alpha_{A-B} = R_A/R_B.$$

Так, коэффициент разделения изотопов O^{18} и O^{16} между водой и $CaCO_3$, согласно реакции



выражается в виде

$$\alpha_{CaCO_3-H_2O} = \frac{(O^{18}/O^{16})_{CaCO_3}}{(O^{18}/O^{16})_{H_2O}} = 1,031 \text{ при } 25^\circ C.$$

Значения α обычно близки к единице, например 1,00X, поэтому коэффициент разделения принято выражать в виде Δ -величин, т. е. значения X в промилле (‰).

Значения α и Δ связаны между собой выражением

$$\alpha_{A-B} = \left(\frac{R_A}{R_B} - 1 \right) \cdot 10^3 = (\alpha - 1) \cdot 10^3 \text{ ‰}.$$

выяснилось, что уже добавление одного нейтрона к молекуле может значительно уменьшить скорость химической реакции. Замена атома в молекуле изотопом ведет также к смещению линий в рамановском и ИК-спектрах [Хёфс И., 1983].

Как отмечалось выше, в настоящее время известно около 300 стабильных изотопов и более 1200 радиоактивных. В диапазоне масс от H до Bi известны стабильные ядра всех масс, кроме 5 и 8.

В табл. 5.2 перечислены элементы в порядке возрастания у них числа стабильных изотопов. Из таблицы видно, что большое число изотопов характерно для атомных ядер с четными значениями Z (правило Оддо—Харкинса) и особенно велико оно у ядер с магическими числами протонов.

ТАБЛИЦА 5.3

Стандарты, используемые при изотопном анализе Н, С, О и S
(по Хёфсу Й. [1983])

Элемент	Стандарт	Обозначение
Н	Стандартная среднеокеаническая вода	SMOW
С	<i>Belemnitella americana</i> из формации Пи-Ди, Южная Каролина, США	PDB
О	Стандартная среднеокеаническая вода	SMOW
S	Триилит из железного метеорита Каньон-Дьябло	CD

Изотопный состав двух соединений А и В, проанализированных в лаборатории, выражается значениями, ‰:

$$\delta_A = \left(\frac{R_A}{R_{st}} - 1 \right) \cdot 10^3;$$

$$\delta_B = \left(\frac{R_B}{R_{st}} - 1 \right) \cdot 10^3,$$

где R_{st} — известное изотопное отношение в стандартном образце.

Стандарты, используемые при изотопном анализе Н, С, О и S, приведены в табл. 5.3.

Значение δ связано с α и Δ следующим образом:

$$\alpha_{A-B} = \frac{\delta_A/10^3 + 1}{\delta_B/10^3 + 1} = \frac{\delta_A + 10^3}{\delta_B + 10^3};$$

$$\Delta_{A-B} = \left(\frac{\delta_A + 10^3}{\delta_B + 10^3} - 1 \right) \cdot 10^3 \text{ ‰}.$$

Приблизительные значения Δ представляют собой разницу величин δ , а поскольку $10^3 (1,00X) = X$, их можно выразить в виде $10^3\alpha$. Поэтому $\delta_A - \delta_B = \Delta_{A-B} = 10^3 \ln \alpha_{A-B}$.

И. Хёфс [1983] отмечает следующие общие закономерности геохимии стабильных изотопов.

1. Ощутимое фракционирование в соответствии с большей относительной разницей масс наблюдается особенно хорошо у элементов с $Z \leq 40$.

2. У элементов, образующих твердые, жидкие и газообразные соединения, тяжелые изотопы обычно накапливаются в твердой фазе, а также в молекулах, где элементы находятся в наиболее окисленном состоянии.

3. В большинстве биологических систем легкие изотопы обычно накапливаются в продуктах реакции, например фотосинтеза.

ТАБЛИЦА 5.4

Свойства воды разного изотопного состава

Свойство	H ₂ O ¹¹	D ₂ O ¹⁶	H ₂ O ¹³
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,9979	1,1051	1,1106
Температура наибольшей плотности °С	3,98	11,24	4,30
Температура плавления при 760 мм рт. ст.*, °С	0,00	3,81	0,28
Температура кипения при 760 мм рт. ст.*, °С	100,00	101,42	100,14
Давление паров при 100 °С, мм рт. ст.*	760,00	721,60	—
Вязкость при 20 °С, сП	1,002	1,247	1,056

* 1 мм рт. ст. = 133 Па.

4. Существует и, вероятно, имеет большое значение корреляция отношений между стабильными и радиогенными изотопами.

Значение изучения изотопии в геохимии мы рассмотрим на примере воды.

Природная вода имеет следующий изотопный состав, мол. %:

H ₂ O ¹⁶ — 99,73	HDO ¹⁶ — 0,03	D ₂ O ¹⁶ — 2,3·10 ⁻⁸
H ₂ O ¹⁷ — 0,04	HDO ¹⁷ — 1,2·10 ⁻¹⁶	D ₂ O ¹⁷ — 0,9·10 ⁻⁹
H ₂ O ¹⁸ — 0,20	HDO ¹⁸ — 5,7·10 ⁻⁵	D ₂ O ¹⁸ — 4,4·10 ⁻⁹

Если добавить к этому T³, O¹⁴, O¹⁵ и O¹⁹, также встречающиеся в водах природы, то общее число изотопных разновидностей воды составит 36.

Свойства воды разного изотопного состава (табл. 5.4), как и изотопов водорода (табл. 5.5), весьма заметно различаются.

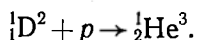
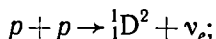
ТАБЛИЦА 5.5

Некоторые свойства изотопов H

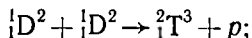
Свойство	¹ H ¹	¹ D ²	² T ³
Содержание в обычной воде	11,19 масс. %	1 : 6800 H ¹	1 : 10 ¹⁸ H ^{1*}
Радиоактивность	Нет	Нет	β, T _{1/2} = 12,3 года
Поглощают нейтроны	Сильно	Слабо	} Ядерное горючее
Замедляют нейтроны	Слабо	Сильно	
Температура кипения, К	20,39	23,57	24,90
Гидролизуемость воды	Легкая	Более трудная	?
Время жизни	Стабилен	Секунды	T _{1/2} = 12,262 года

* В водах Мирового океана содержится не более 100 кг трития.

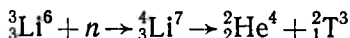
Все три изотопа Н — активные участки многообразных ядерных процессов. В недрах Солнца и ему подобных звезд идут реакции типа



В лабораториях ядерных исследований осуществлены реакции типа:



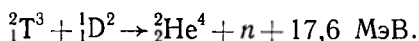
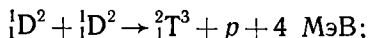
В ядерных котлах Т получают в результате реакций;



или

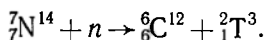


При термоядерном синтезе, идущем при очень высоких температурах, выделяются огромные количества энергии:



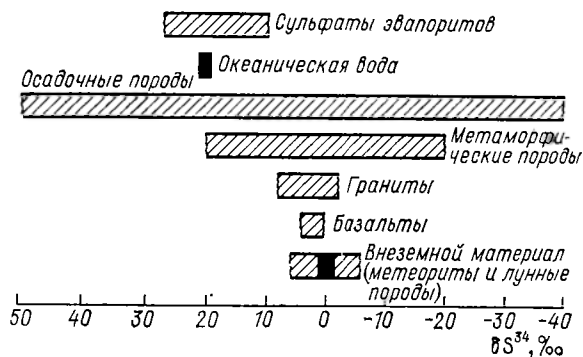
Последняя реакция, требующая для своего начала меньших температур, по-видимому, окажется наиболее перспективной.

Небольшое количество Т образуется и в земной атмосфере под действием космического излучения высоких энергий:

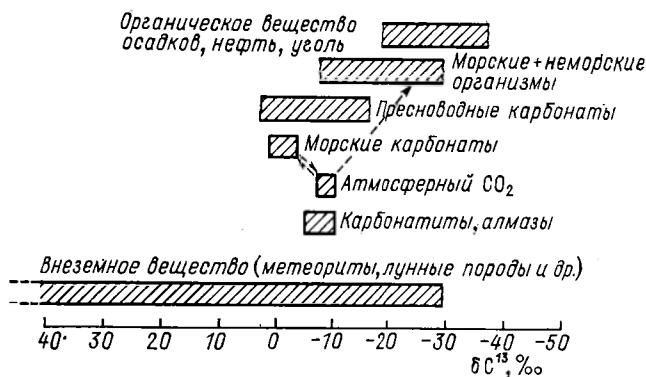


Аналогичным образом ядра Т возникают при бомбардировке атомов атмосферных С и О космическими протонами или мезонами высоких энергий.

Вследствие многообразных процессов фракционирования Н обнаруживает наибольшие вариации изотопного состава, достигающие в земных образцах 700‰. По сравнению с океанической водой ювенильные воды, изверженные, метаморфические и осадочные породы в массе своей обеднены D^2 и обогащены тяжелым O^{18} . Метеорные воды по сравнению с водой океанов обеднены O^{18} и D^2 . В связи с этим полезно отметить, что исследование геотермальных систем [Graig J. A. et al., 1956 г.] показало, что большинство вод горячих источников (возможно, более 95 %) представляет собой метеорные воды местного про-



5.2. Отношение S^{34}/S^{32} в некоторых геологически важных объектах (δS^{34} относительно троилита) [Хёфс И., 1983].



5.3. Отношение C^{13}/C^{12} в наиболее распространенных соединениях углерода (δC^{13} относительно PDB) [Хёфс И., 1983].

исхождения. В большинстве вод горячих источников содержание D^2 такое же, как и в местных метеорных водах, но они обычно обогащены O^{18} за счет изотопного обмена с вмещающими породами при повышенных температурах.

Схема фракционирования изотопов воды в атмосферном цикле воды [Siegenthaler U., 1979] выглядит следующим образом.

При испарении воды с поверхности океана пары ее обогащаются H^1 и O^{16} , так как упругость паров H_2O^{16} больше, чем у HDO или H_2O^{18} . Коэффициент фракционирования при процессе испарения воды в равновесных условиях при $25^\circ C$ составляет 1,0092 для O^{18} и 1,074 для D . В природных же усло-

виях, как отмечает И. Хёфс [1983], реальный изотопный состав паров воды значительно более легкий, чем тот, который должен быть согласно равновесным коэффициентам разложения, что объясняют кинетическими эффектами. Пар, поднимающийся с поверхности океана, охлаждается и рано или поздно превращается в дождь. В процессе образования капель атмосферный пар непрерывно обедняется тяжелыми изотопами, поскольку жидкая фаза — дождь — обогащается O^{18} и D. Таким образом, по мере движения воздушных масс к полюсам и их охлаждения каждый новый дождь будет содержать O^{18} и D меньше, чем предыдущий.

В заключение приведем изотопные отношения S^{34}/S^{32} (фиг. 5.2) и C^{13}/C^{12} (фиг. 5.3) в различных геологических образованиях.

ВВЕДЕНИЕ В КОСМОГОНИЮ

Небеса, считавшиеся незыблемыми, не знают ничего вечного, кроме вечной смены вещей.

А. Франс

Космология, изучающая Вселенную как единое целое, и *космогония*, изучающая происхождение и развитие космических тел и их систем: звезд и звездных скоплений, галактик, туманностей, Солнечной системы и составляющих ее планет, их спутников, астероидов, комет и метеоритов,— обе эти науки в последние десятилетия достигли выдающихся успехов.

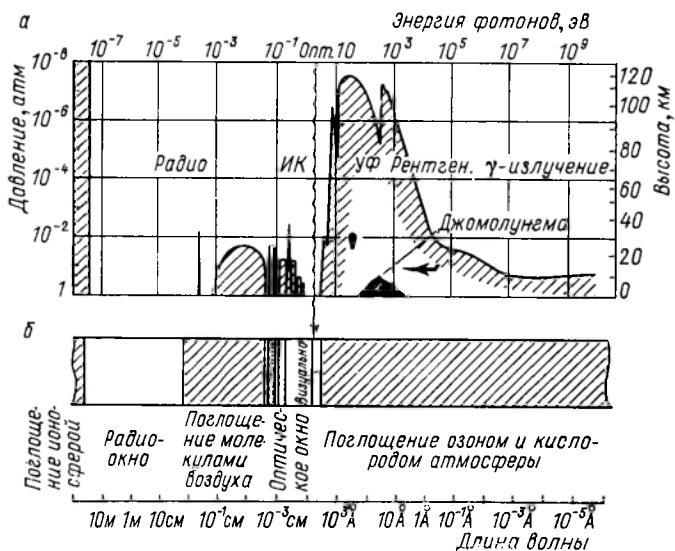
Успехи астрофизики стали возможны потому, что в условиях научно-технической революции, охватившей во второй половине XX в. все стороны жизни современного общества, астрономия, веками получавшая основную информацию о составе и строении космических образований только в диапазоне видимого света, стала всеволновой. Переход старой, *оптической*, астрономии в астрономию *всеволновую* известный советский астрофизик И. С. Шкловский назвал «второй революцией в астрономии». Значение такой революции для науки оказалось сопоставимым с переходом во времена Н. Коперника и Г. Галилея от геоцентризма к гелиоцентризму.

Мощные ракеты, а их только в СССР к 1983 г. запущено более 1200, вынесли за пределы атмосферы бесчисленные научные приборы, позволяющие улавливать электромагнитные волны в диапазоне от субмиллиметрового размера до гамма-излучения. Этот диапазон волн, как известно, поглощается атмосферой и, кроме оптического и радиоокна (фиг. 6.1), земной поверхности не достигает.

В итоге достижений современной всеволновой астрономии границы Вселенной в наш век раздвинулись в миллионы раз, и космологи ныне имеют возможность обсуждать природу объектов, расположенных от Земли на расстоянии 10^{22} км (табл. 6.1).

Что же конкретно представляют собой открытия периода «второй революции в астрономии»?

КВАЗАРЫ. В 1960 г. за пределами нашей Галактики были обнаружены мощные по силе излучения и малые по размерам радиоисточники. Эти квазизвездные образования и были названы квазарами (от англ. quasi-stellar radiosource). Уже в 1968 г. их было известно около 200, сейчас — много больше. Квазары излучают энергию в диапазоне от радиоволн до ультрафио-



6.1. Пропускание электромагнитного излучения атмосферой.
 а — глубина проникновения электромагнитного излучения различных длин волн в атмосферу. Кривая соответствует ослаблению падающего излучения в 10 раз; б — «окна прозрачности» (без штриховки) в спектре электромагнитного излучения, проходящего в атмосферу Земли из космоса.

летовых лучей и каждый — в тысячи раз большую, чем вся наша Галактика. Спектры квазаров сильно смещены в длинноволновую область. Яркость квазаров меняется иногда в течение нескольких часов. Самые удаленные квазары находятся от нас на расстоянии, исчисляемом многими миллиардами световых лет. Спектр квазаров с широкими эмиссионными линиями подобен спектру газов. Сильное же смещение линий в длинноволновую область пока не находит объяснения. Высказывалось мнение, что это смещение есть резуль-

ТАБЛИЦА 6.1

Марш в глубь Вселенной (по Ефремову Ю. Н. [1973 г.]

Год	Объект	Измеренное расстояние от Земли, кпк *
1672	Солнце	$4,9 \cdot 10^{-9}$
1839	α Кентавра	$13 \cdot 10^{-4}$
1910	Гиады	$4 \cdot 10^{-2}$
1913	Магеллановы Облака	55
1924	Туманность Андромеды	69 · 10
1929	Скопление галактик в Деве	$16 \cdot 10^3$
1935	Скопление галактик в Волопасе	$78 \cdot 10^4$
1951	Скопление галактик в Гидре	$12 \cdot 10^5$
1960	Радиогалактика 30 295	$5,5 \cdot 10^6$
1970	Квазар 4с05.34	$17,8 \cdot 10^6$

* 1 парсек = 3,260 световых лет = $3,086 \cdot 10^{16}$ м = $3,086 \cdot 10^{13}$ км; 1 кпк = 10^3 пк.

тат разбегания квазаров со скоростями, близкими к скорости света. Но предполагаемые массы квазаров, равные 10^8 масс Солнца, и их переменная яркость плохо согласуются со столь высокими скоростями. Предполагалось, далее, что красное смещение — результат влияния огромного гравитационного поля квазаров с плотностью около 10^{18} кг/см³. Но, как уже отмечалось, спектры квазаров соответствуют газам, поэтому такие значения плотности необъяснимы, даже если допустить, что образующий квазары газ коллапсирует. Полосы спектра в последнем случае были бы размытыми, а этого нет. Загадка квазаров стала еще более трудной, после того как в 70-е гг. у квазаров 3С 273, 3С 279 и 3С 345 были обнаружены разбегания со скоростями, большими... скорости света. Так, для квазара 3С 273 вычисленная скорость оказалась равной $12 \cdot 10^8$ м/с. Не исключено поэтому, что в понятие «квазар» в настоящее время объединены в силу слабой изученности различные по природе и весьма удаленные космические объекты. В пользу такого допущения говорит то, что признаки квазаров (удаленность, переменный блеск, характер спектра, ультрафиолетовая компонента излучения, красное смещение и др.) почти не встречаются все вместе у каждого радиоисточника. Большинство квазаров имеют всего лишь один-два из перечисленных признаков.

Итак, что же такое квазары? Определенного ответа на этот вопрос пока нет. Высказывались различные предположения: квазары — это 1) участки Вселенной, где происходит аннигиляция больших масс вещества и антивещества, 2) места массового столкновения звезд в ядрах галактик, 3) выбросы ядер галактик, 4) ядра будущих галактик и т. п.

Методом радиоинтерферометрии было установлено:

1) из ядер квазаров, так же как и из некоторых галактик, эпизодически выбрасываются облака релятивистских * частиц,

2) излучение этих частиц и обуславливает всплеск радиоволн источника и переменность его блеска,

3) объекты с наиболее активными ядрами имеют скорость разлета отдельных компонентов, превышающую скорость света **.

ГАЛАКТИКИ С АКТИВНЫМИ ЯДРАМИ имеют необычайно яркое свечение, соответствующее температуре, в сотни миллионов раз превышающей температуру самых ярких звезд. Расстояния до них меньше, чем до квазаров, — миллиарды световых лет. В куб Вселенной с ребром 50 Мпк ни один яркий квазар не попадает, но сюда попадает много галактик с активными ядрами. Не исключено, поэтому, что последние — это то же, что и квазары, но меньшего размера и мощности и отвечающие определенной стадии (активной!) развития галактики ***.

«Различаются же квазары и ядра галактик различных типов в первую очередь по мощности своего излучения. Эта мощность максимальна у квазаров (вплоть до 10^{47} – 10^{48} эрг/с), имеет промежуточную величину у активных галактических ядер (например, вплоть до 10^{46} эрг/с у ядер сейфертовских галактик) и минимальна у «спокойных» ядер галактик типа ядра нашей Галактики, которое тоже обнаруживает некоторые признаки активности, хотя и сравнительно слабой» [Озерной Л. М., 1978, с. 40].

МАЗЕРЫ. В пределах нашей Галактики радиоастрономией в 60-е гг. XX в. были открыты мазеры — молекулярные генераторы сверхвысоких частот и высокой стабильности. Слово мазер образовано от английского названия microwave amplification by stimulated emission of radiation, т. е. усиление микроволн с помощью индуцированного излучения.

* Релятивистскими называются частицы, скорость перемещения которых близка к скорости света.

** В собственной системе координат скорость движения этих компонентов не превышает световой, но близка к ней.

*** В настоящее время принято считать, что сейфертовские галактики — это активная стадия в жизни массивных спиральных галактик, а радиогалактики — это активная стадия в жизни массивных эллиптических галактик.

В мазерах частота колебаний составляет 10^{-10} — 10^{-12} Гц, поэтому они рассматриваются как своеобразные эталоны частот и времени.

Исследование мазеров показало, что они представляют собой облака возбужденных молекул водяного пара или гидроксила в газопылевых туманностях галактик. Мазеры, будучи приурочены к областям звездообразования, образуются не в одиночку, а группами.

ПУЛЬСАРЫ. Пульсары — это быстро вращающиеся сверхплотные звезды. Слово пульсар образовано от английского названия pulsating sources of radioemission, т. е. пульсирующие источники радиоизлучения. Первый радиопульсар был открыт в 1967 г. Он излучал импульсы радиоволн через строго определенные промежутки времени. У разных пульсаров они колеблются от 0,033 с (пульсар Крабовидной туманности) до 0,089 с (пульсар сверхновой * типа Vela X) и более. В 1980 г. было известно уже более 300 пульсаров. Изучение пульсаров показало, что они представляют собой нейтронные звезды, а период их пульсации — это период вращения звезды вокруг своей оси.

В 1916 г. К. Шварцшильд ввел понятие гравитационного радиуса, т. е. размеров тела определенной массы, возле которого приближающаяся к нему частица под влиянием сильного гравитационного поля приобретает скорость, близкую к скорости света. Гравитационный радиус для Солнца составляет 3 км, для Земли — 1 см. Поле тяготения звезды, имеющей гравитационный радиус, столь велико, что оно не выпускает за свои пределы ни видимого света, ни радио- или иного излучения. Естественно, что такого рода звезды должны иметь плотность атомного ядра; их названия указывают: нейтронные — на то, из чего они состоят, а черные дыры — на их невидимость.

К 1980 г. стало известно, что нейтронные звезды расположены от нас на расстоянии от нескольких единиц до нескольких тысяч парсек. Нейтронные звезды (пульсары, черные дыры, гравитационные могилы) имеют радиус несколько десятков километров, период всплеска от 0,033 до 4,3 с. Диапазон длины излучаемых волн колеблется от 10 см до 10 м. В 70-е гг. этот диапазон пополнился γ -излучением. При этом выяснилось, что рентгеновское излучение пульсаров в сотни тысяч раз мощнее солнечного. Плотность вещества пульсаров около 10^{14} г/см³, т. е. в каждом кубическом сантиметре его заключено 100 млн. т. Температура поверхности пульсаров оценивается в 10^8 °С. Пульсары имеют очень сильное магнитное поле. В целом, как уже говорилось, они являются своеобразными аналогами гигантских атомных ядер.

Как образуются пульсары? Я. Б. Зельдович и др. [1975] указывают, что если обычная звезда с диаметром Солнца (диаметр Солнца 1391000 км) исчерпает свою ядерную энергию (на Солнце энергии сгорания H хватит на 10 млрд. лет), то она превратится в умирающую звезду, так называемый белый карлик с диаметром около 10 тыс. км. Плотность вещества в его недрах составит 10^6 г/см³. Если масса исходной звезды была равна или меньше массы Солнца ($M_{\odot} = 1,99 \cdot 10^{33}$ г), то такая звезда, исчерпав свою ядерную энергию, начнет сжиматься, протоны и электроны, ее составляющие, будут соединяться, превращаясь в нейтроны. В итоге звезда превратится в нейтронную — пульсар. За счет вещества, падающего на нейтронную звезду со скоростью до 10^8 м/с, поверхность ее может разогреться до 100 млн. К.

Если же масса исходной звезды в 2—3 раза превышает солнечную, то в тех же условиях звезда превращается в черную дыру — бесконечно сжимающийся невидимый объект, гигантское гравитационное поле которого не выпускает никакого вида излучений. Черная дыра, например, известна в созвездии Лебедя. Свойства черных дыр определяются в первую очередь их массой и угловой скоростью вращения. «Сутки» черной дыры могут составлять всего лишь тысячные доли секунды. Газовый диск, сопровождающий черные дыры и являющийся источником мощного излучения, указывает

* Сверхновой звездой, или просто сверхновой, астрономы называют гигантский взрывной процесс; вспышка сверхновой по сути означает гибель звезды. Мировой науке ныне известно более 500 сверхновых звезд.

Я. Б. Зельдович, обладает энергией, эквивалентной энергии миллиарда водородных бомб.

Таким образом, пульсары являются последними стадиями эволюции звезд, стадиями их гибели и превращения в новые космические объекты.

Как долго могут существовать пульсары? Недавно установлено, что пульсар Крабовидной туманности период своего излучения увеличивает ежегодно на $1,33 \cdot 10^{-5}$ с. Это означает, что вращение звезды тормозится и ее «вращательная» энергия непрерывно уменьшается. Подсчитано, что пульсар ежегодно теряет на торможение около 10^{38} эрг [Амнуэль П. Р., 1981 г.]. Так как потенциальная гравитационная энергия нейтронной звезды достигает 10^{53} эрг, ее может хватить при таком расходе на миллиард лет.

В 70-е гг. радиоастрономией сделаны важные наблюдения в области изучения межзвездного газа. В космическом пространстве кроме широко распространенного водорода обнаружено почти 50 различных молекул, в том числе молекулы большие, органические. В нашей Галактике одной из наиболее распространенных молекул оказалась окись углерода (CO). Наибольшее количество CO сосредоточено вокруг центра Галактики, на расстоянии 15—25 тыс. св. лет от Земли.

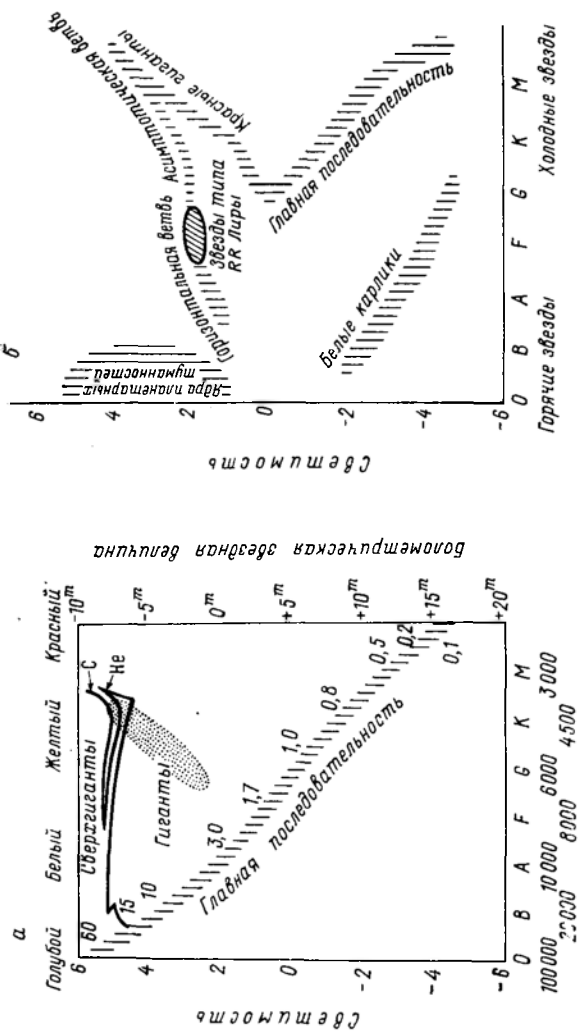
ЭВОЛЮЦИЯ ЗВЕЗД. Звезды — газовый шар, находящийся в течение длительного времени в механическом и тепловом равновесии. В звездах механическое равновесие поддерживается силами гравитации, направленными к центру звезды, и газовым давлением в недрах звезды, действующим наружу и уравновешивающим силы гравитации.

Массы звезд колеблются от 0,04 до $100 M_{\odot}$. Их радиусы находятся в пределах от 0,2 до 1000 радиусов Солнца. Светимость звезд изменяется от 0,0005 до 100 000 светимостей Солнца.

Важнейшая зависимость в свойствах звезд — спектр — светимость — получила название диаграммы Герцшпрунга — Рессела (фиг. 6.2). Оказалось, что почти все звезды Вселенной располагаются вдоль диагональных полос, соответствующих различным последовательностям или классам светимости. Так, наивысшему классу светимости отвечает большинство звезд, при этом верхний левый край кривой показывает звезды с температурой 30—50 тыс. °С, а нижний правый — красные звезды-карлики с температурой 3—4 тыс. °С, т. е. на порядок меньшей. Размеры каликов близки к размерам Земли, а плотность их вещества достигает 10^6 г/см³. Продолжительность пребывания звезд разной массы на главной последовательности, по Р. Дж. Тейлору [1975], такова:

Масса, M_{\odot}	Время пребывания, 10^8 лет
15,0	0,10
9,0	0,22
5,0	0,8
3,0	2,3
2,25	5,0
1,5	17
1,25	30
1,0	82

История звезд начинается с того, что межзвездный газ, главным образом водород, конденсируется в протозвезду. В недрах ее при температуре около $1,8 \cdot 10^6$ К идет превращение Н в He. При этом чем больше масса Н, тем интенсивнее идет этот процесс, тем быстрее Н «сгорает», и прежде всего в центральных, наиболее горячих частях звезды. Образующееся He-ядро оказывается окруженным H-оболочкой, в которой процесс превращения Н в He еще продолжается. Разделившиеся теперь части звезды ведут себя по-разному. He-ядро под влиянием сил гравитации сжимается, Н — He-оболочка, напротив, расширяется, естественно теряя при этом часть своего тепла. Поверхность звезды вследствие этого краснеет, и звезда превращается в красный гигант.



6.2. Диаграммы Герцшпрунга—Рессела. а — характерная группа молодых звезд, входящих в главную последовательность. Сплошная линия показывает эволюцию массивной звезды в соответствии с теорией; б — скопление достаточно старых звезд ($\sim 10^9$ лет). Эволюционный путь звезды идет вверх от главной последовательности и заканчивается белыми карликами.

Согласно П. Р. Амнуэлло [1981 г.], стадия медленного горения Н в ядре звезды занимает более 90 % времени ее жизни. Звезда с массой $10 M_{\odot}$ светит за счет горения Н более 10 млн. лет, а процесс расширения звезды и превращения ее в красный гигант продолжается не более нескольких сотен тысячелетий. Красный гигант — это последняя стадия в эволюции звезды, которую еще удается рассчитать на современных ЭВМ.

Дальнейшая ее судьба зависит от массы горячего изотермического ядра. Если она меньше $1,2 M_{\odot}$, то ядро будет медленно сжиматься под действием собственной тяжести. Такой процесс может продолжаться десятки тысяч лет, и гравитационная энергия, частично выделяемая в виде тепла, не дает ядру в это время остыть. Поверхностные же слои красного гиганта, все более расширяясь, будут в конце концов и вовсе сброшены в пространство. Около бывшего красного гиганта возникнет газовая туманность, называемая планетарной, а бывшее ядро красного гиганта, оголившись, само станет горячей гелиевой звездой. Через несколько десятков тысячелетий планетарная туманность полностью рассеется, а ее ядро станет белым карликом. Обладая массой $\sim 1 M_{\odot}$, белый карлик имеет диаметр $\sim 10\,000$ км, и плотность вещества в его недрах достигает 10^6 г/см³.

Такова эволюция большинства звезд: 90 % звезд Галактики — звезды-карлики.

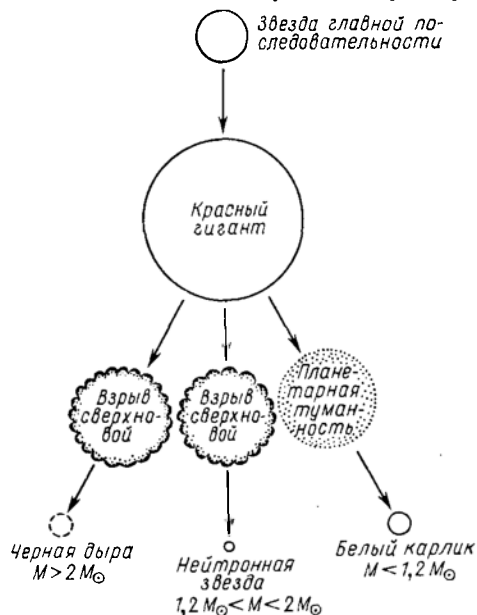
Если же масса ядра красного гиганта окажется больше $1,2 M_{\odot}$, то в результате исчерпания ядерного горючего и непрерывно нарастающего колоссального гравитационного сжатия в недрах ее начнется захват протонами электронов и образование за их счет нейтронов. Ядро красного гиганта превратится в нейтронную звезду. Размеры ее уменьшатся до 10 км, а плотность вещества ее недр поднимется до 10^{15} г/см³.

Если же масса ядра красного гиганта окажется более $2-3 M_{\odot}$, то гравитационные силы сожмут его до размеров, при которых его радиус станет меньше гравитационного. В этом случае на месте ядра образуется черная дыра (фиг. 6.3, 6.4).

Итак, эволюция звезд — это противоборство сил гравитационного сжатия и центробежных сил, вызванных энергией ядерных реакций. Когда энергия последних исчерпывается, побеждают силы гравитации, и звезды превращаются или в белые карлики, или в нейтронные звезды, или в черные дыры.

ЭВОЛЮЦИЯ ГАЛАКТИК

Сейчас в пределах до 13-й звездной величины известно около по-



6.3. Различные пути превращения обычной звезды в релятивистский объект.



6.4. Продолжительность эволюции звезды в зависимости от ее массы.

лутора тысяч галактик. И среди них в последние десятилетия открыты далекие квазары и радиогалактики, галактики Сейферта, ядра которых выбрасывают газовые струи со скоростями около 100 км/с, и так называемые взаимодействующие галактики Воронцова-Вельяминова, состоящие из двух и более галактик и связанные между собой различного рода «перемычками».

Ближайшая к нам галактика — Магеллановы Облака — находится на расстоянии 46 кпк, т. е. примерно 150 000 св. лет, самые далекие — многих миллиардов световых лет.

В. А. Амбарцумян, многие годы исследовавший галактики, установил, что в результате гигантских взрывов в ядрах галактик из них или происходит истечение газовых потоков с массой в миллионы M_{\odot} или выбросы «голубых сгустков» материи, или галактики превращаются в радиогалактики. Одна из ближайших радиогалактик — Дева А — выбрасывает струю с отдельными сгущениями, размер которых примерно соответствует малым галактикам. Эти выбросы оказались, однако, состоящими не из звезд, а из электронов высокой энергии.

В астрофизике уже давно обсуждаются причины высвобождения в рассматриваемых галактиках при их катаклизмах потоков частиц, полная энергия которых достигает 10^{56} — 10^{62} эрг.

По мнению Амбарцумяна, все процессы в ядрах галактик связаны с переходом вещества из более плотного состояния в разреженное. А в сейфертовских галактиках, возможно, проявляются законы, не известные нам. Галактики, таким образом, делятся, и их ядра — причина образования новых галактик, а не следствие их объединения.

И. С. Шкловский грандиозную активность галактических ядер объясняет иначе. Он пишет: «Закон всемирного тяготения обуславливает в центральных частях некоторых галактик гигантские скопления звезд. Сталкиваясь между собой, звезды разрушаются, и вместе с плазмой, сжимаясь, превращаются в сверхмассивные «черные дыры». Притягивая к себе окружающий газ, такая черная дыра вызывает взрывные процессы.

Как бы то ни было, галактики и составляющее их вещество, как и вся Вселенная, находятся в состоянии непрерывного движения, развития, обновления. «Вселенная — быстро и глубоко изменяющийся мир», — к такому заключению пришел в 1970 г. Амбарцумян. И с этим заключением нельзя не согласиться.

СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ

Солнце содержит более 99 % общей массы системы и только 2 % момента количества движения, тогда как на планеты падает около 1/700 массы, но 98 % момента количества движения.
Как такое явление могло произойти?

О. Ю. Шмидт, 1949

Солнце — одна из звезд нашей Галактики. Звездную природу Млечного Пути впервые установил в 1610 г. Г. Галилей (1564—1642), применив построенный им телескоп с трехкратным увеличением. За минувшие 375 лет в познании Галактики, Солнечной системы и отдельных планет достигнуты выдающиеся успехи. Рассмотрим основные достижения в этой области.

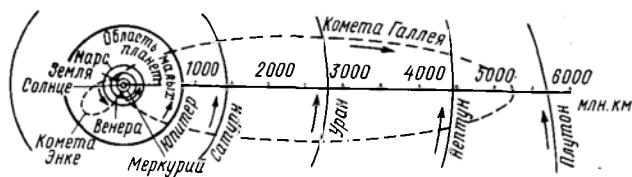
Галактика (Млечный Путь) имеет линзообразную форму с поперечником ~ 30 кпк ($\sim 100\,000$ св. лет) и толщиной ~ 4 кпк ($\sim 12\,000$ св. лет.). В Галактике насчитывается свыше 100 млрд. звезд. Они составляют 95—98 % ее массы. Оставшиеся проценты приходятся на газовые и пылевые туманности, сложные молекулы, атомы и элементарные частицы.

Полная масса Галактики, по данным Е. К. Харадзе [1971], составляет $\sim 10^{44}$ г. Большая часть звезд сконцентрирована в слое, совпадающем с плоскостью галактического экватора. Харадзе отмечает, что одна звезда приходится здесь на куб пространства с ребром 2 пк. Общая масса межзвездного газа не превышает 5 % массы всех звезд. Средняя плотность его близ плоскости экватора 10^{-25} — 10^{-24} г/см³. Масса межзвездной пыли в Галактике примерно в 100 раз меньше массы газа, а радиус пылинок не превышает 10^{-4} см.

Наша Галактика вращается, при этом внутренние ее части перемещаются быстрее внешних. Центр Галактики виден с Земли в созвездии Стрельца. На расстоянии около 10 кпк от центра Галактики расположено Солнце. Здесь скорость вращения Галактики достигает 250 км/с, что отвечает периоду полного оборота этой части Галактики примерно 180 млн. лет.

В наше время планеты Солнечной системы принято делить на внутренние (Меркурий, Венера, Земля, Марс) и внешние (Юпитер, Сатурн, Уран, Нептун). По физическим характеристикам планета Плутон занимает особое положение. За пределами орбиты Плутона новых планет пока не обнаружено.*

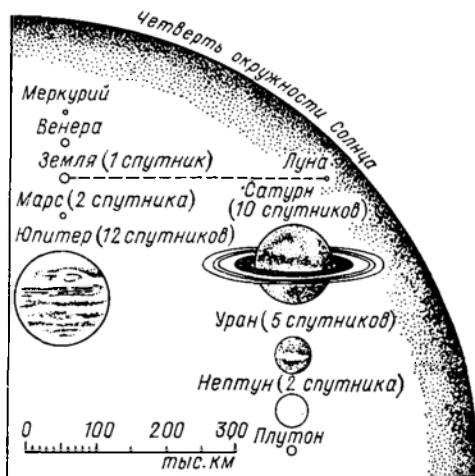
* В феврале 1982 г. в печати мелькнуло сообщение о том, что, по мнению американских ученых, за Плутоном, возможно, находится десятая планета, масса которой в 2—5 раз больше земной. На это указывают возмущения орбит других планет.



7.1. Схема Солнечной системы.

Схематический план Солнечной системы (фиг. 7.1) и сравнительные размеры Солнца и планет (фиг. 7.2) дают представление лишь об основных чертах ее строения. Вокруг Солнца по эллиптическим орбитам вращаются, кроме того, многочисленные малые планеты — астероиды. Общее число их, различимых в современные телескопы, уже достигло 40 тыс. Диаметр наиболее крупной из них, Цереры, составляет 770 км, а общая масса астероидов — около 1/1000 массы Земли. Малые планеты — интересные объекты Солнечной системы, указывающие на возможные пути эволюции протопланетного вещества, из которого возникло и 9 больших планет.

В отличие от малых планет кометы — небесные тела Солнечной системы — движутся по столь вытянутым эллиптическим орбитам, что нередко, удаляясь от Солнца, навсегда покидают Солнечную систему. Кометы — ледяные тела, под влиянием лучей Солнца выбрасывающие из ядра газы и пыль. Последние под действием светового давления и солнечного ветра отклоняются, образуют хвосты комет. Кометы содержат нейтральные молекулы C_3 , C_2 , CN , CH , OH , NH , NH_2 , а также CO , N_2^+ , CH^+ и атомы H , O , Na и др. Поскольку при возвращении комет к Солнцу они теряют значительную часть своего вещества, время жизни одной кометы не может превышать сотен или тысячи оборотов ее вокруг Солнца. С другой стороны, общее число комет, оцениваемое сотнями миллиардов, указывает,



7.2. Сравнительные размеры Солнца и планет.

что кометы — небесные тела, по-видимому не только прекращающие свое существование, но и возникающие и в наше время где-то, как полагают, за пределами Солнечной системы в каких-то мало известных нам условиях. Существует и такое предположение, что ядра комет представляют собой исходный материал, из которого сформировались планеты Солнечной системы.

Комета Галлея — первая, для которой была вычислена орбита. Она приближается к Солнцу 1 раз в 76 лет и в январе 1986 г. пройдет через перигелий, т. е. окажется в ближайшей к Солнцу точке своей орбиты. Комета Энке — Баклунда, напротив, имеет период обращения вокруг Солнца всего лишь 3,3 года. Близость к Солнцу и быстрое истощение летучих веществ в ядре, явились причиной наблюдавшегося вот уже сто лет уменьшения ускорения движения этой кометы.

Наконец, нельзя не отметить, что пространство Солнечной системы заполнено *метеорными телами* и *космической пылью*. Поэтому только на Землю в сутки выпадает несколько десятков тонн метеорного вещества. Метеорные тела, движущиеся по эллиптическим орбитам вокруг Солнца, влетают в атмосферу Земли со скоростью от 11 до 73 км/с. Метеорные тела с массой, меньшей 10^{-9} г, тормозятся на высоте 110—130 км и оседают на поверхности Земли в виде микрометеоритов. Крупные частицы, раскаляясь и частично испаряясь, могут выпасть на поверхность Земли в виде *метеоритов*. Метеориты от 10^{-9} до 10 г практически полностью сгорают (испаряются) в верхних слоях атмосферы.

Происхождение Солнечной системы — проблема, которую естествоиспытатели пытались решить в течение столетий. Уже в конце XVI в. итальянец Дж. Бруно (1548—1600), развивая идеи Н. Коперника, утверждал, что «Вселенная не имеет предела и края, но безмерна и бесконечна» [Бруно Дж., 1949 г., с. 403], что существует бесконечное число тел, подобных Солнцу, а в пределах нашей Солнечной системы будут открыты новые планеты, подобные Земле.

В 1749 г. французский натуралист Ж. Бюффон (1707—1788) в работе «Теория Земли» выдвинул гипотезу, согласно которой Земля образовалась из сгустка солнечного вещества, оторгнутого от Солнца упавшей на него огромной кометой.

Немецкий философ и естествоиспытатель И. Кант (1724—1804) в работе «Общая естественная история и теория неба» (1755), развивая ранее высказанную идею о гравитационном взаимодействии Земли и Луны, выдвинул гипотезу, согласно которой Солнце когда-то было окружено туманностью из хаотически движущихся частиц. Со временем вследствие столкновений частиц их движение упорядочилось, и уже сама туманность стала вращаться вокруг Солнца. Позднее из этой туманности и образовались планеты.

Мы не имеем здесь возможности проследить всю эволюцию взглядов Бюффона и Канта за минувшие 230 лет. Отметим лишь, что идеи Бюффона получили развитие в конце XIX в. в гипотезе Т. Чемберлина и Ф. Мультона, а в 20—30-е гг. XX в.— в гипотезе Джинса и Джеффриса. Представления Канта — Лапласа в середине XIX в. подверглись серьезному разбору Дж. К. Максвелла (1831—1879), который, исследовав устойчивость колец Сатурна, доказал, что они не являются сплошными (твердыми или жидкими), а представляют собой скопление метеоритов.

В середине XX в. О. Ю. Шмидт (1891—1956) — советский математик, астроном и геофизик выдвинул гипотезу, согласно которой Земля и другие планеты образовались из твердых частиц, составлявших газопылевое облако, вращающееся вокруг Солнца. Масса его соответствовала суммарной массе современных планет. Земля и планеты постепенно росли за счет «вычерпывания» окружающего вещества. Вначале они были холодными, затем в результате накопления радиогенного тепла разогревались до огненно-жидкого состояния.

О. Ю. Шмидт [1949 г.] в своих знаменитых «Четырех лекциях о теории происхождения Земли» писал: «...надо отказаться от изолированного рассмотрения Солнечной системы и привлечь к рассмотрению ту большую систему, частью которой является Солнечная, т. е. Галактику, систему Млечного Пути. С привлечением галактического материала отпадает всякая трудность с моментом, ибо звезды, как и темные массы, двигаясь в Галактике, имеют огромный момент относительно друг друга и относительно центра тяжести Галактики, и при перераспределении этого момента очень легко и без всякой натяжки получается тот момент количества движения, которым обладают планеты, в том числе самые далекие от Солнца».

Теория Шмидта получила широкое распространение и поддержку. Однако и она пока не может объяснить ряда давно известных фактов, а в их числе такие как:

1) значения расстояний планет от Солнца, выражаемые правилом Тициуса — Боде;*

2) отличное от остальных вращение вокруг своих осей планет Венеры и Урана.

Расстояния, вычисленные по правилу Тициуса — Боде, отличаются всего лишь на несколько процентов от истинных. И только Нептун этому правилу не подчиняется. Все планеты Солнечной системы, если на них смотреть со стороны Север-

* Согласно правилу Тициуса — Боде, если в последовательности чисел 0, 3, 6, 12, 24, 48, 96, 192, 384 к каждому числу прибавить 4, а затем полученные числа разделить на 10, то в полученной новой последовательности 0,4; 0,7; 1,0; 1,6; 2,8; 5,2; 10,0; 12,6; 13,8 эти числа будут с погрешностью ~3% выражать расстояния планет от Солнца в астрономических единицах (расстояние Солнце — Земля равно 1).

ного полюса, вращаются вокруг Солнца против часовой стрелки. В этом же направлении они вращаются и вокруг своей оси. Венера и Уран этому правилу не следуют, вращаясь вокруг своих осей в противоположном направлении.

В наиболее полно разработанной новейшей теории образования Солнечной системы лауреаты Нобелевской премии Х. Альвен и проф. Г. Аррениус [1979] эволюцию Солнечной системы представляют в виде следующих этапов:

1) образование Солнца в результате аккреции из исходного облака Солнечной системы;

2) размещение газа и пыли, образующих среду около магнитного центрального тела в тех областях пространства, где позднее произойдет аккреция групп планет и спутников;

3) перенос момента количества движения от центральных тел к окружающей среде, с тем чтобы пылевые частицы стали двигаться по кеплеровским орбитам относительно Солнца и протопланет;

4) аккреционная эволюция сконденсировавшихся пылевых частиц, движущихся по кеплеровским орбитам и образующих планетезимали, постепенно увеличивающиеся в размерах. Планетезимали являются зародышами тел, существующих в настоящее время в Солнечной системе;

5) самый поздний и наиболее продолжительный ($3 \div 4 \cdot 10^9$ лет) этап медленной эволюции новообразованных планет, астероидов и спутников, которая создала современный вид Солнечной системы.

Общая характеристика Солнца и больших планет Солнечной системы приведена в табл. 7.1.

Рассмотрим Солнце и планеты Солнечной системы более детально.

СОЛНЦЕ.* Солнце — желтый карлик — типичная звезда Галактики. Солнце в 60 млрд. раз ярче самой слабой из наблюдаемых ныне галактик. Невооруженный глаз воспринимает Солнце в виде однородного яркого диска. Однако Солнце неоднородно и на поверхности, и в разрезе. Яркий слой поверхности, который мы видим, представляет собой нижнюю часть атмосферы Солнца и называется *фотосферой*. Ее диаметр составляет около 1,5 млн. км, а мощность — 100—300 км. Фотосфера непрозрачна. Выше ее окружает мощная розоватая *хромосфера*. Ее мощность оценивается в ~ 14000 км. Атмосфера Солнца находится, таким образом, между фотосферой и хромосферой. Еще более грандиозная *солнечная корона* окружает хромосферу. Мощность короны равняется нескольким солнечным радиусам. Распределение температуры во внешних слоях Солнца показано на фиг. 7.3.

* Славянское слово Солнце образовано от древнего индоевропейского корня *saп* «светить» и означает, таким образом, «светящее».

ТАБЛИЦА 7.1
Характеристика Солнца и больших планет

Название	Диаметр		Объем, объемов Земли	Масса, масс Земли	Средняя плотность, г/см ³
	км	диаметров Земли			
Солнце	1 391 000	109	1 301 000	332 400	1,4
Меркурий	4 865	0,38	0,055	0,055	5,52
Венера	12 105	0,95	0,861	0,815	5,22
Земля	12 756	1,00	1,000	1,000	5,517
Марс	6 800	0,53	0,150	0,107	3,97
Юпитер	141 700	11,11	1344,8	317,82	1,30
Сатурн	120 200	9,41	770	95,28	0,68
Уран	50 700	3,98	61	14,56	1,32
Нептун	49 500	3,88	57	17,28	1,84
Плутон	6 000	0,47	0,1	0,11	6

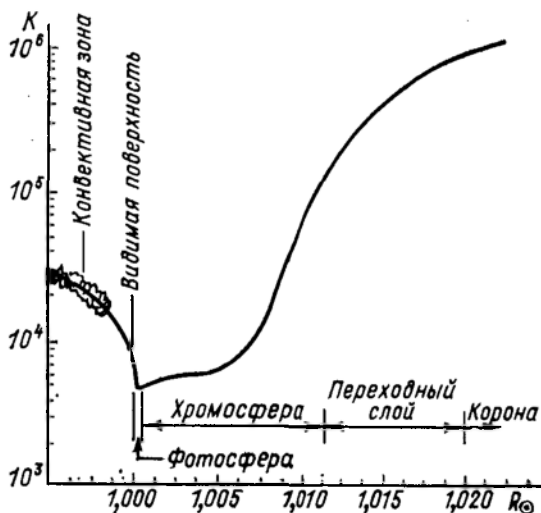
Продолжение

Название	Среднее расстояние от Солнца, а. е.	Период обращения вокруг Солнца	Время обращения вокруг оси	Число спутников
Солнце	—	—		
Меркурий	0,387	88 сут	176 сут	0
Венера	0,723	224,7 сут	117 сут	0
Земля	1,000	365,3 сут	1 сут	1
Марс	1,524	1,881 года	7 ч 37 мин 23 с	2
Юпитер	5,203	11,862 года	9 ч 50 мин	12
Сатурн	9,539	29,458 года	10,25 ч	10
Уран	19,19	84,015 года	10,8 ч	5
Нептун	30,06	164,79 года	15 ч 48 мин	2
Плутон	39,75	250,6 года	6 сут	1

Основу массы Солнца составляют Н (94 %) и He (5,9 %). На остальные 67 элементов, установленных ныне на Солнце (табл. 7.2), приходится не более 0,1 % его массы.

Излучаемая Солнцем энергия генерируется в его недрах за счет протекающих здесь ядерных реакций. В среднем каждый грамм солнечного вещества дает при этом в течение года 1,5 ккал [Щеглов П. В., 1981 г.]. Общая же энергия излучения Солнца в связи с огромной массой его равна $4 \cdot 10^{33}$ эрг/с. Из этого гигантского количества энергии на Землю попадает примерно $2 \cdot 10^{-9}$ долей.

Распределение энергии в непрерывном спектре Солнца напоминает распределение энергии в спектре излучения абсолютно черного тела с температурой 6000 К. Из него следует, что Солнце генерирует энергию во всей области электромаг-



7.3. Распределение температуры во внешних слоях Солнца [Ламзин С. А., 1980 г.].

ТАБЛИЦА 7.2

Химический состав Солнца (содержания приведены по отношению к водороду), [по Греду Д. [1980 г.]]

Z	Элемент	Содержание	Z	Элемент	Содержание	Z	Элемент	Содержание
1	H	1,00	24	Cr	$5,0 \cdot 10^{-7}$	56	Ba	$6,3 \cdot 10^{-11}$
2	He	$6,2 \cdot 10^{-3}$	25	Mn	$1,6 \cdot 10^{-7}$	57	La	$6,5 \cdot 10^{-11}$
3	Li	$4,0 \cdot 10^{-12}$	26	Fe	$2,5 \cdot 10^{-5}$	58	Ce	$4,4 \cdot 10^{-11}$
4	Be	$1,1 \cdot 10^{-11}$	27	Co	$3,2 \cdot 10^{-8}$	59	Pr	$4,3 \cdot 10^{-11}$
5	B	$6,3 \cdot 10^{-10}$	28	Ni	$1,9 \cdot 10^{-6}$	60	Nd	$6,6 \cdot 10^{-11}$
6	C	$3,7 \cdot 10^{-4}$	29	Cu	$2,8 \cdot 10^{-8}$	62	Sm	$4,6 \cdot 10^{-11}$
7	N	$1,1 \cdot 10^{-4}$	30	Zn	$2,6 \cdot 10^{-8}$	63	Eu	$3,1 \cdot 10^{-12}$
8	O	$6,8 \cdot 10^{-4}$	31	Ga	$6,9 \cdot 10^{-10}$	64	Gd	$1,3 \cdot 10^{-11}$
9	F	$3,6 \cdot 10^{-8}$	32	Ge	$2,1 \cdot 10^{-9}$	66	Dy	$1,3 \cdot 10^{-11}$
10	Ne	$2,8 \cdot 10^{-5}$	37	Rb	$4,3 \cdot 10^{-10}$	68	Er	$5,8 \cdot 10^{-11}$
11	Na	$1,7 \cdot 10^{-6}$	38	Sr	$6,6 \cdot 10^{-10}$	69	Tm	$2,7 \cdot 10^{-12}$
12	Mg	$3,5 \cdot 10^{-5}$	39	Y	$4,2 \cdot 10^{-11}$	70	Yb	$6,5 \cdot 10^{-12}$
13	Al	$2,5 \cdot 10^{-6}$	41	Nb	$2,0 \cdot 10^{-10}$	71	Lu	$6,9 \cdot 10^{-12}$
14	Si	$3,5 \cdot 10^{-5}$	42	Mo	$7,9 \cdot 10^{-11}$	74	W	$3,7 \cdot 10^{-10}$
15	P	$2,7 \cdot 10^{-7}$	44	Ru	$3,7 \cdot 10^{-11}$	76	Os	$5,6 \cdot 10^{-12}$
16	S	$1,6 \cdot 10^{-5}$	45	Rh	$3,5 \cdot 10^{-11}$	77	Ir	$1,6 \cdot 10^{-10}$
17	Cl	$4,5 \cdot 10^{-7}$	46	Pd	$3,7 \cdot 10^{-11}$	79	Au	$2,1 \cdot 10^{-12}$
18	Ar	$5,4 \cdot 10^{-6}$	47	Ag	$4,7 \cdot 10^{-12}$	80	Hg	$1,0 \cdot 10^{-9}$
19	K	$1,1 \cdot 10^{-7}$	48	Cd	$9,3 \cdot 10^{-11}$	81	Tl	$1,6 \cdot 10^{-12}$
20	Ca	$2,1 \cdot 10^{-6}$	49	In	$5,1 \cdot 10^{-11}$	82	Pb	$7,4 \cdot 10^{-11}$
21	Sc	$1,2 \cdot 10^{-9}$	50	Sn	$5,1 \cdot 10^{-11}$	83	Bi	$6,3 \cdot 10^{-12}$
22	Ti	$5,5 \cdot 10^{-8}$	51	Sb	$5,6 \cdot 10^{-12}$	90	Th	$6,6 \cdot 10^{-12}$
23	V	$1,3 \cdot 10^{-8}$	55	Cs	$6,2 \cdot 10^{-11}$	92	U	$4,0 \cdot 10^{-12}$

нитного спектра, при этом в видимой части спектра при $\lambda \approx 4600 \text{ \AA}$ значения энергии достигают $230 \text{ эрг}/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{\AA})$, т. е. максимума. Основным источником коротковолнового и радиоизлучения являются разреженные слои атмосферы Солнца. Излучение же фотосферы Солнца определяет практически всю энергию в инфракрасной, видимой и близкой ультрафиолетовой областях спектра. На границе земной атмосферы солнечная радиация составляет $2 \text{ кал}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$. Это значение получило название *солнечной постоянной*.

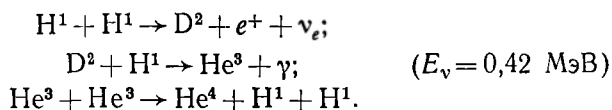
Внутренняя область Солнца, где генерируется его ядерная энергия, по-видимому, не превышает $1/10$ его диаметра. Радиационная энергия медленно, за миллионы лет, просачивается к поверхности Солнца. Конвекция и дифференциация раскаленной электропроводной солнечной плазмы постепенно уменьшают частоту электромагнитного излучения до оптического диапазона и в то же время порождают во всех сферах Солнца мощные магнитные поля. Участки фотосферы, где эти поля обнажаются, оказываются наиболее активными областями поверхности. Они тормозят здесь конвекцию плазмы, и она охлаждается до $4,5$ тыс. вместо 6 тыс. К, составляющих среднюю температуру фотосферы. Охлажденные области фотосферы выглядят темными пятнами. Солнечная активность в связи с этим может оцениваться числом пятен, или групп пятен (флокул), или числом и размерами солнечных протуберанцев — плазменных языков и вспышек.

Все это приводит к тому, что поверхность фотосферы оказывается непрерывно меняющейся, неоднородной, гранулированной. Размер фотосферных гранул в среднем колеблется от 700 до 1000 км . Время их жизни $5\text{--}20$ мин.

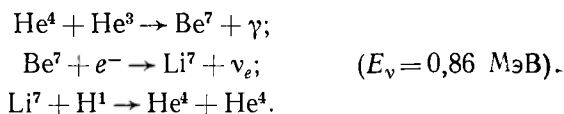
Вспышки на Солнце — грандиозное явление природы. Только одна из них, зафиксированная $23.02.56$, замедлила вращение Земли на 2 мкс/сут. 10^{-7} части энергии этой вспышки было бы достаточно, чтобы превратить всю воду океанов Земли в пар!

В последние годы исследованиями В. Л. Гинзбурга, А. Б. Северного, В. В. Мигулина и других достигнуты новые успехи в понимании природы солнечных вспышек. Расчеты показывают, что во время сильной вспышки выделяется энергия, сопоставимая с той, какую Земля получает от Солнца за несколько лет.

Мы уже отмечали, что $99,9\%$ массы Солнца составляют два элемента — Н и He. При температуре, меньшей 15 млн. К, синтез ядер He в недрах Солнца происходит в результате протон-протонного цикла:

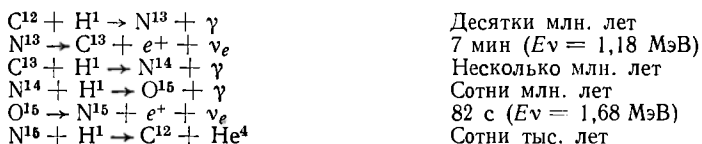


В протон-протонном цикле образуется около 80 % ядер He. В остальных 20 % ядерные реакции имеют вид:



Таким образом, во втором случае образующиеся нейтрино имеют в 2 раза большую энергию.

При температуре больше 15 млн. К образование ядер He идет в результате углерод-азотного цикла:

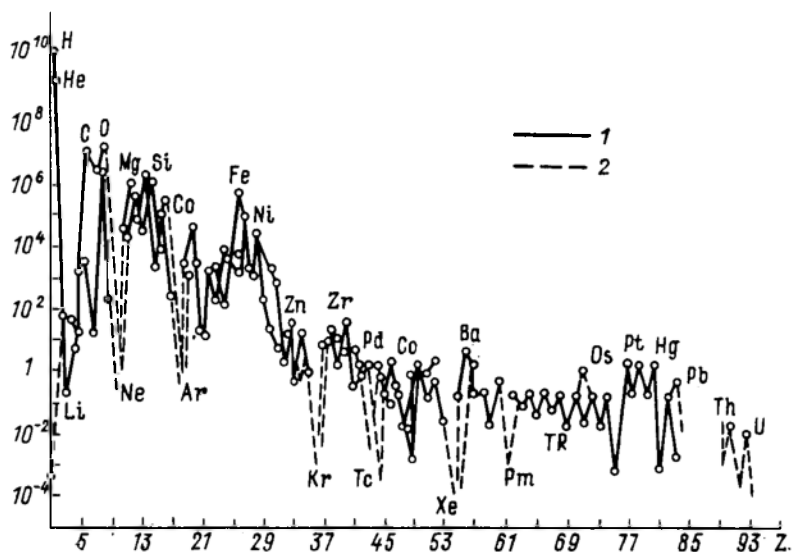


В этом цикле энергия образующихся нейтрино еще более возрастает. Нетрудно видеть, что нейтринная астрономия позволяет возможность таким способом оценивать характер и масштабы ядерных процессов, совершающихся не только внутри Солнца, но и в недрах Вселенной.

К настоящему времени на Солнце обнаружены 69 элементов. Неизвестны на Солнце As, Se, Br и др. Среди тяжелых атомов лишь Pb с его магическим ядром отмечается в заметных количествах. Из фиг. 7.4 следует, что распространенность химических элементов на Солнце поразительно совпадает с распространенностью элементов в каменных метеоритах (хондритах). Это является одним из важных свидетельств в пользу общности происхождения вещества Солнца и метеоритов. Вместе с этим резкое преобладание на Солнце H и He отражает его газообразную природу. В целом, за немногими исключениями, содержание элементов на Солнце совпадает или даже превосходит содержание их в хондритах. При этом главными элементами Солнца после H и He являются O, C, N, Mg, Si, S и Fe.

МЕРКУРИЙ. Это ближайшая к Солнцу планета, которую можно видеть невооруженным глазом, она была известна вавилонским жрецам-астрономам еще 4 тыс. лет назад.

Меркурий — наименьшая планета Солнечной системы, лишь немногим превышающая по размеру Луну. Обращаясь вокруг Солнца по вытянутой эллиптической орбите за 88 сут, Меркурий в силу медленного вращения вокруг своей оси за каждые 176 земных суток делает три оборота по отношению к звездам, два витка по орбите и один оборот вокруг Солнца. То есть сутки Меркурия длятся два меркурианских года. Каждые 116 сут, находясь на линии Солнце — Меркурий — Земля, эта



7.4. Распространенность химических элементов на Солнце (1) и в хондритах (2) в числе атомов на 10^6 атомов Si.

удивительная планета, подобно Луне, оказывается обращенной к нам одной и той же стороной.

До 1974 г. сведения о Меркурии были крайне отрывочными. Но межпланетная станция «Маринер-10» пролетела 29.03.74 мимо Меркурия на расстоянии 703 км, а 16.03.75 на расстоянии 327 км от его поверхности. Произведенная при этом телевизионная съемка с разрешением деталей поверхности размером до 50 м показала, что его поверхность близко напоминает лунную с многочисленными кратерами от 800 м до 120 км в поперечнике. Вместе с этим оказалось и много нового: огромные, протяженные на тысячи километров обрывы высотой 2—3 км, глубокие узкие долины, уступы, гряды и даже горы до 4 км высотой. В результате трех пролетов было сфотографировано около 40 % его поверхности.

У Меркурия установлена весьма разреженная атмосфера, состоящая из инертных газов — He, Ne, Ar, Xe, то появляющихся, то покидающих планету. Давление атмосферы у поверхности планеты составляет примерно $5 \cdot 10^{-1}$ давления у поверхности Земли. Наличие ее, по-видимому, обязано воздействию солнечного ветра, а может быть, радиоактивному распаду U, Th, K.

В полдень температура на экваторе Меркурия поднимается до 510°C , ночью она опускается до -185°C . Согласно расчетам, температура в центре Меркурия может достигать 2000 К, а плотность 10 г/см^3 вместо $5,45\text{ г/см}^3$, характерных для планеты в целом. В связи с этими данными допускается, что 62 %

массы Меркурия составляет железное ядро, а остальное — силикатная оболочка.

Слабое дипольное магнитное поле Меркурия, напряженность которого составляет у поясов около 700 гамм, т. е. около 0,7 % земного, дает основание предполагать, что железное ядро у него находится в жидком состоянии.

ВЕНЕРА. Венера — ближайшая к нам и более других похожая на Землю планета. Ее размеры, масса и плотность (табл. 7.1) близки к земным. Как ярчайшая из планет, она известна со времен глубокой древности. На Руси под именем Афродиты Венера упоминается в «Изборнике Святослава» 1073 г.

Исследования Венеры начались много веков назад. Уже в 1610 г., наблюдая Венеру в телескоп, Галилей обнаружил у нее смену фаз, подобную той, какая была известна для Луны.

Следя за прохождением Венеры по диску Солнца 26 мая — 4 июля 1761 г., М. В. Ломоносов сделал крупнейшее открытие — обнаружил на ней атмосферу. А тем, кто лично хочет убедиться в атмосфере Венеры, Ломоносов советовал: «...пусть поедет... на Венеру. Только бы труд его не был напрасен».

В 1966 г. удалось установить, что обращение Венеры вокруг Солнца происходит за 225 сут, а вокруг своей оси не так, как у Земли и других планет, но в противоположном направлении (по часовой стрелке, если смотреть с Северного полюса). Каждые 584 сут Венера приближается к Земле на кратчайшее между ними расстояние, равное 39 млн. км, при этом будучи обращенной к Земле всегда одной и той же стороной.

Несмотря на мощную атмосферу, которой покрыта Венера, радиолокационные методы позволили получить интересные данные о характере ее поверхности. Оказалось, что поверхность Венеры, подобно лунной, покрыта многочисленными кратерами. Их особенно много в экваториальной области. Так, в одном из участков с поперечником 1500 км обнаружено более десяти кратеров с диаметрами от 35 до 160 км. Самый большой из них имеет глубину 400 м. В экваториальном же поясе обнаружена возвышенность высотой 2 км и протяженностью 150 км. Наличие кратеров дает основание полагать, что атмосфера Венеры появилась в более позднее время, уже после того как она подверглась многочисленным метеоритным ударам. Более подробную характеристику строения поверхности Венеры дает В. Л. Барсуков [1983 г.]. Он пишет: «Если на Венере когда-то был океан, а это исключить нельзя, то холмистые равнины, низменности и впадины — это его дно, а горные области — острова и континенты. Пока в основном изучен экваториальный пояс Венеры... А в изученной уже части Венеры горные районы занимают всего около 8 % поверхности. Три горных массива можно назвать континентами — это Земля Афродиты, Земля Иштар и на самом юге исследована небольшая часть Земли Лала, яв-

ляющейся, по-видимому, горячим аналогом нашей холодной земной Антарктиды.

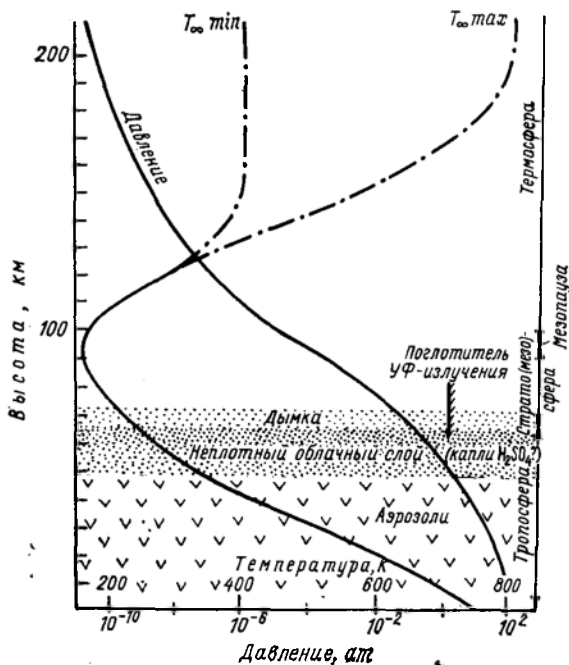
Наибольший интерес с геологической точки зрения представляет расположенная в северном полушарии Земля Иштар—этим именем матери богов в Древнем Вавилоне называли Венеру. В отличие от Земли Афродиты, которая постепенно переходит в холмистые равнины, Земля Иштар возвышается над ними крутым дугообразным уступом высотой примерно 10 км. По размерам Земля Иштар сравнима с нашей Австралией. Здесь есть высокие горы Максвелла, которые примерно на 8 км поднимаются над окружающим плато. А если брать весь перепад от венерианских низин до самых больших вершин, то их высота будет около 13 км—это выше Джомолунгмы. На вершине самой крупной горы—громадный 100-километровый кольцевой кратер, как у земных вулканов.

На Земле Иштар прослеживаются горные цепи, которые тянутся параллельно друг другу, как земные Кордильеры или Гималаи. Они огибают крупное горное плато Лакшми, по размерам близкое к Тибету. А вся эта горная система напоминает нам Тибет с Гималаями. Как образовались горные цепи на Венере, пока неясно. Для этого ведь нужны какие-то мощные горизонтальные усилия сжатия. На Земле возникновение горных цепей объясняется перемещением отдельных плит земной коры. На Венере кора планеты, по-видимому, гораздо толще, чем на Земле, и горизонтальные сдвиги затруднены. Видимо, горы рождались здесь за счет какого-то другого механизма. Скорее всего, на Венере большую роль играли вулканизм и вертикальные перемещения блоков литосферы».

В изучении состава и свойств атмосферы Венеры выдающиеся успехи достигнуты советскими автоматическими станциями класса «Венера».

В мае 1969 г. две АМС «Венера-5 и -6» почти одновременно вошли в атмосферу планеты и передали на Землю данные о составе атмосферы и физических условиях у поверхности. Состав атмосферы, %: CO_2 —97, N <2, H_2O —1, O —0,1. Температура на поверхности ~ 800 К, давление около 100 атм (~ 10 МПа). Модель строения атмосферы Венеры изображена на фиг. 7.5. В 1983 г. были запущены автоматические станции «Венера-15 и -16». В октябре того же года они передали изображения поверхности Венеры в районе Северного полюса, снятые через облака, а также данные о составе и свойствах атмосферы.

Обобщение данных, полученных в последние годы, показывает, что толщина облачного покрова Венеры достигает 30—60 км. В облаках предполагается присутствие паров серной кислоты, хлористого железа, сульфидов и хлоридов ртути. Не исключено, что Венера окружена, кроме того, водородной оболочкой. Вращение мощных облачных масс Венеры происходит



7.5. Модель строения Венеры (по М. Я. Марову и О. Л. Рябову).

с востока на запад со скоростями до 360 км/ч. Возможно, что такие перемещения вызваны градиентом температур на освещенной и теневой сторонах планеты.

О химическом составе планеты в целом сказать что-либо определенное пока не удастся. Косвенные расчеты приводят к заключению, что Венера имеет твердую кору мощностью 16 км, силикатную оболочку — мантию, которая на глубине 3224 км сменяется железным ядром.

Как и следовало ожидать, открытия последнего десятилетия на Венере поставили перед наукой много новых трудных вопросов. Вот некоторые из них.

1. Почему атмосфера Венеры в сто раз массивнее земной? Ведь по массе и размерам, мы видели, Венера меньше Земли.

2. Почему Венера не имеет своего магнитного поля? Ведь у нее ожидается, как у Земли, железное ядро.

3. Почему в атмосфере Венеры так много углекислого газа? «Первичная» эта углекислота или «вторичная» (вулканогенная)?

4. Почему Венера такая горячая? Ведь от Солнца она получает примерно такое же количество тепла, как и Земля.

5. Если Венера и Земля образовались из единого газопылевого облака, куда Венера девала свою воду?

Можно продолжить такого рода вопросы и далее.

МАРС. Марс, как и Венера, является одной из двух ближайших к нам планет. Она известна людям более 4 тыс. лет.

Марс почти вдвое меньше Земли по размерам и в 9 раз — по массе. Период обращения вокруг Солнца соответствует 687 земным суткам, а вокруг своей оси планета оборачивается примерно за 24 ч 40 мин, т. е. почти за то же время, что и Земля. Каждые 15—17 лет Земля сближается с Марсом до 56 млн. км. Эти сближения называются великими противостояниями и широко используются астрономами для наблюдений. Наклон плоскости экватора Марса к плоскости орбиты под углом 25° обуславливает регулярную смену времен года, подобную той, какую мы знаем на Земле.

Марс давно привлекает внимание человека. По наблюдениям Т. Браге и И. Кеплера за движениями Марса уже в начале XVII в. были установлены законы движения планет Солнечной системы. В 1656 г. Х. Гюйгенс в телескоп обнаружил полярные шапки Марса. В период великого противостояния Марса в 1877 г. итальянский астроном Дж. Скиапарелли обнаружил на Марсе много различной формы деталей вплоть до прямолинейных «каналов», которые американский астроном П. Ловелл объяснил в качестве продукта деятельности разумных существ. Это мнение в начале нашего века получило настолько широкое распространение, что в известном «Мироздании» В. Мейера [1903 г., с. 149] можно было прочитать: «Таким образом, мы приходим, наконец, к убеждению, которое кажется нам неизбежным, что только разумные существа могли создать прямо или косвенно эти каналы Марса. И далее, судя по тому, что сеть дорог покрывает всю планету по единому стройному плану, мы приходим к убеждению, что существа, работу которых мы видим на расстоянии, отделяющем мировые тела, должны обладать высокой степенью разумности».

Исследования последних десятилетий принесли массу новых данных о Марсе, они же заставили отказаться от некогда популярных гипотез и фантастических уопостроений. Новые данные получены прежде всего в результате широкого использования космических аппаратов класса «Марс» (СССР), «Маринер» и «Викинг» (США). В общей сложности уже 30 космических аппаратов к 1981 г. побывали в окрестностях Венеры и Марса. А в декабре 1971 г. спускаемый аппарат «Марс-3» впервые осуществил мягкую посадку на Марс, доставив выпел с изображением герба СССР.

Итак, что можно сказать о строении и составе Марса? Марс имеет шарообразную форму, чуть сплюснутую (на 20 км) на полюсах. Поверхность планеты лишь с Земли кажется равномерно окрашенной в оранжево-красный цвет. Две трети ее

составляют светлые области, издавна получившие название материков, и одну треть — темные моря. Полюсы Марса покрыты белыми полярными шапками, резко сокращающими свои размеры летом и вновь разрастающимися зимой. Остаток этих образований представлен в основном H_2O , а переменная часть состоит из CO_2 .

Почва материков состоит в основном из кремнезема с примесью (до 10%) гётита и других гидроокислов железа, придающих ей красноватый оттенок. В месте посадки «Викингов» реголит состоял из нонтронита, магнетита и маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Чем вызвана более темная окраска морей, остается неизвестным.

Белые полярные шапки большинством исследователей рассматриваются как скопления твердой углекислоты. Не исключено, однако, что составной частью их является и привычный нам лед. Мощность полярных шапок оценивается от 1 м до 1 км.

Поверхность Марса во многом напоминает лунную. Но кроме метеорных кратеров, рассеянных более или менее равномерно и имеющих размеры от метров до 100 км и более в диаметре, она богата образованиями явно тектонической, эрозивной или вулканогенной природы. Так, грабенподобный каньон Вэллис Маринерис, расположенный в экваториальной части Марса, имеет протяженность 2500 км при ширине 100—200 км и глубине до 6 км. Часть его — гигантский разлом, представленный ущельем Копрат длиной 500 км, имеет глубину до 5 км.

Северный борт Копрата сопровождается густой гигантской «овражной» сетью. В так называемом Эритрейском море Марса обнаружено русло огромной меандрирующей «реки» с притоком. Длина марсианских рек достигает 1500 км, а ширина долин — десятков километров. К 1974 г. на Марсе с достаточной долей достоверности было установлено несколько потухших вулканов и следы мощной вулканической деятельности, а также явные следы водной, ветровой и ледовой эрозии. Среди форм рельефа на Марсе в настоящее время выделяют горы, купола, гряды, плато, равнины, кратеры, цепочки кратеров, каньоны, долины, борозды и др. Перепад высот на Марсе достигает 30 км.

Температура на экваторе Марса колеблется от $+16^\circ\text{C}$ в полдень до -80°C в полночь. Возле полюсов она опускается до -143°C .

По результатам исследований «Викингов» максимальная среднегодовая температура марсианского грунта зафиксирована в области 10° ю. ш., где она оказалась равной 220 К. Давление атмосферы у поверхности планеты составляет 7,6—8,1 мбар (1 мбар = 100 Па), т. е. более чем в 100 раз меньше земного. Состав нижней атмосферы Марса дан в табл. 7.3.

Состав нижней атмосферы Марса, об. %

Газ	Содержание	Газ	Содержание
CO ₂	95,32	H ₂ O	0,03*
N ₂	2,7	Ne	0,0025
Ar	1,6	Kr	0,0003
O ₂	0,13	Xe	0,000008
CO	0,07	O ₃	0,000003
			99,85

* Переменное содержание.

« Соотношение изотопов O, C, N, Ar и Xe в атмосфере Марса и Земли (табл. 7.4) дает основание предполагать, что современная атмосфера Марса представляет собой лишь часть той, какую эта планета имела в прошлом. Возможно также, что дегазация недр Марса происходила и происходит в значительно меньшем объеме, чем на Земле.

В атмосфере Марса содержится значительное количество минеральной пыли. В составе ее обнаружены титаномagnetит, маггемит, пирротин, нонтронит. Иногда гигантские пылевые бури на несколько месяцев плотной пеленой закрывают планету. Так было, например, в сентябре—декабре 1971 г., когда АМС «Марс-3», вращаясь вокруг планеты, каждые 12,5 сут подходила к Марсу на расстояние 1200 км, но из-за пылевой мглы не могла передать на Землю телевизионные снимки.

Накопленные данные, в том числе о магнитном поле, имеющем обратную земному полярность и оказавшемся в 800 раз меньше земного и в 6 раз — меркурианского, позволили представить схему внутреннего строения Марса. Она такова. Верхняя кора имеет мощность 100, мантия — 2326, ядро — 960 км. Расчеты приводят к значениям плотности в центре планеты 8,5 г/см³. Не исключено, что это указывает на постепенное уменьшение массы Fe в каждой из планет ряда Меркурий — Венера — Земля — Марс.

ТАБЛИЦА 7.4

Соотношение изотопов в атмосфере Марса и Земли

Планета	C^{12}, C^{13}	N^{14}/N^{15}	O^{16}, O^{18}	Ar^{40}/Ar^{39}	Xe^{120}, Xe^{132}
Марс	90	165	500	3000	2,5
Земля	89	277	499	292	0,97

Марс имеет два спутника: Фобос и Деймос, открытые в 1877 г. американским астрономом А. Холлом. Они движутся вокруг планеты на расстояниях соответственно 9,37 и 23,52 тыс. км. Их истинные размеры установлены прямым фотографированием с АМС «Маринер-9» в 1971 г. Картофелеобразный Фобос имеет 26 км в длину и 21 км в ширину. Его поверхность изрыта кратерами в 100 раз гуще поверхности Марса. Деймос имеет поперечник 13 км и тоже изрыт кратерами, но в меньшей степени. Метеоритная природа кратеров не вызывает сомнений.

ЮПИТЕР. Это крупнейшая планета Солнечной системы. Масса его вдвое больше массы всех остальных планет вместе взятых. Юпитер известен с древнейших времен, ибо люди различали его невооруженным глазом.

Будучи более чем в 11 раз больше Земли по размерам диаметра, гигантский Юпитер вращается вокруг оси с угловой скоростью, в 2,5 раза большей, чем угловая скорость Земли, и максимальной для планет Солнечной системы. В итоге «сутки» на экваторе Юпитера продолжаются всего 9 ч 50 мин. А действие огромной центробежной силы сжало планету у полюсов почти на 2500 км. Отсюда полярный радиус планеты составляет примерно 94 % экваториального. Юпитер оборот вокруг Солнца совершает за 11,86 земных лет.

По данным АМС «Пионер-10 и -11» Юпитер — гигантский сгусток жидкого H, постепенно переходящий в плотную водородную атмосферу. Средняя плотность Юпитера $1,33 \text{ г/см}^3$. Атмосфера Юпитера состоит примерно, %, из: H — 60, He — 35, Ne — 3, NH_3 — 1 и CH_4 — 1. Соотношение H и He примерно соответствует таковому в атмосфере Солнца. В полученных свыше 50 тыс. спектрах атмосферы Юпитера обнаружены, кроме того, линии ацетилена, этана, $\text{Ge}(\text{OH})_4$.

Атмосфера Юпитера оказалась чрезвычайно динамичной. В ней отмечены интенсивные перемещения масс, сопровождающиеся электрическими разрядами, соответствующими самым мощным молниям Земли. На высоте 700, 1400 и 2300 км над облачным покровом зафиксированы полярные сияния.

Во внешней структуре планеты подтверждено наличие многочисленных темных и светлых полос и пятен, чередующихся между собой.

«Вояджеры» обнаружили огромное кольцо, которое, подобно кольцам Сатурна, окружает Юпитер. Внешняя граница этого кольца проходит в 128 тыс. км от центра планеты. Толщина кольца всего лишь 1,5 км, а ширина 16—19 тыс. км. Аналогичное кольцо недавно обнаружено у Урана, и это в какой-то степени роднит между собой планеты-гиганты.

Одной из важных примечательностей Юпитера является Большое красное пятно, известное астрономам более 100 лет. Оно располагается в южной тропической области планеты и

постоянно смещается то в одну, то в другую сторону. Размеры пятна 40×13 тыс. км. Вещество пятна перемещается против часовой стрелки, делая полный оборот за 6 земных суток. Природа пятна остается загадочной. В настоящее время наиболее убедительной принимается гипотеза Г. С. Голицина, согласно которой Красное пятно Марса — это атмосферный вихрь со временем жизни, исчисляемым тысячелетиями.

У Юпитера установлено мощное магнитное поле. Его напряженность у северного полюса Юпитера равна 14, у южного — 10,7 Э. Напомним, что у магнитных полюсов Земли напряженность поля составляет 0,7 Э. Направление дипольного магнитного поля Юпитера обратно ориентации магнитного поля Земли. Юпитер окружен ионосферой, протяженность которой составляет 3 тыс. км. Мощное магнитное поле с дневной стороны планеты прослеживается на 50—100 ее радиусов, а с ночной — уходит за орбиту Сатурна. И. А. Климишин [1980 г.] указывает, что электроны, ускоренные в магнитосфере Юпитера, достигают и нашей планеты.

Расчеты показывают, что Солнце может нагреть Юпитер, находящийся от него на расстоянии 778 млн. км, всего лишь до -170°C . Между тем излучение Юпитера в ИК-области соответствует температуре -140°C , а в радиодиапазоне — до 50 тыс. К. По-видимому, значительная доля излучения планеты имеет не тепловой характер, а обязана процессам, возникающим в магнитосфере Юпитера, подобно тем, какие были отмечены выше для Солнца.

Обобщение данных, накопленных в последние годы, позволяет допустить существование у Юпитера небольшого силикатного ядра, твердой водородно-гелиевой оболочки и мощной атмосферы, нижняя часть которой находится в жидком состоянии. Расчеты допускают, что в недрах планеты температура достигает 25 тыс. К, давление 30—100 млн. атм ($1 \text{ атм} \approx 10^5 \text{ Па}$), плотность 10 г/см^3 . Все это делает Юпитер похожим на Солнце. Поэтому неудивительно, что в литературе иногда ставится вопрос: не является ли Юпитер второй звездой Солнечной системы? Основанием для такого вопроса, кроме выше приведенных данных, является то, что Юпитер в целом излучает вдвое больше энергии, чем получает от Солнца, а в дециметровом диапазоне он оказывается даже ярче Солнца.

На этот вопрос ответ должен быть пока отрицательным. Термоядерный синтез пойдет в звездах лишь в случае, если масса их раз в 100 будет превышать массу Юпитера. Поэтому энергия излучения Юпитера, по-видимому, обязана прежде всего процессу гравитационного сжатия этого огромного небесного тела.

Юпитер имеет 13 спутников. Они открыты в период с 1610 по 1974 г. Из них четыре крупнейших — Ио, Ганимед, Европа и Каллисто — были установлены Галилеем. Ганимед и Каллисто

имеют размеры, превышающие размеры Меркурия, «негалилеевы» — в 50—100 раз меньше. Четыре внешних спутника VIII, IX, XI и XII вращаются вокруг Юпитера в противоположном направлении. Спутники Юпитера, например ближайшая к нему Амальтея, подобно Луне, обращены к планете одной стороной.

В настоящее время об Ио, Европе, Ганимеде и Каллисто можно сказать следующее.

Ио имеет радиус 1820 км. Экваториальная область его окрашена в оранжево-красный цвет с белыми включениями. Полярные области имеют более темную окраску. На поверхности Ио обнаружено более 100 вулканоподобных кальдер со следами лавовых потоков, тянущихся на сотни километров. В полярных областях Ио обнаружены горы с высотами до 10 км. Отсутствие видимых ударных кратеров с размерами 1—2 км и больше говорит о сравнительно молодом ($\leq 10^6$ лет) возрасте его поверхности. Во время телевизионной съемки спутников на Ио зарегистрировано семь выбросов вулканического материала на высоты в сотни километров со скоростями около 1 км/с. Следует отметить, что это является блестящим подтверждением идей С. К. Всехсвятского, высказанных им еще в 1955 г. В атмосфере Ио много вулканогенной серы. Высказывается мнение, что источником энергии Ио является приливное нагревание со стороны Европы и Ганимеда.

Европа имеет радиус 1530 км. При разрешающей способности телевизионной съемки 33 км на ней обнаружены тектонические зоны до 200×50 км и ударные кратеры. В отличие от Ио этот спутник богат водой, которая по расчетам составляет до 20 % его массы. Вода и лед слагают внешнюю оболочку Европы.

Ганимед — самый большой спутник Юпитера. Его радиус 2610 км. Средняя плотность вещества, его составляющего, 1,9 г/см³. Около половины массы Ганимеда приходится на воду. Поверхность его представляет собой чередование кратеров до 50 км в диаметре и желобов шириной 5—15 км и глубиной несколько метров. Перепады высот на поверхности Ганимеда в целом не превышают 1 км.

Каллисто — самый дальний спутник Юпитера. Его радиус 2450 км. Поверхность его, наиболее темная среди других спутников, очень похожа по своей структуре на поверхности Луны и Марса. На Каллисто много льда, а в атмосфере его отмечены O и Ne.

Природа спутников Юпитера остается неясной. По близкому совпадению плоскостей первых пяти спутников с плоскостью экватора Юпитера предполагается, что они образовались вместе с планетой из одного сгустка вещества. Не исключено, что остальные спутники — это астероиды, захваченные полем тяготения Юпитера в более позднее время.

САТУРН. Это вторая по величине планета Солнечной системы. Его экваториальный радиус почти в 10 раз превышает земной, а масса почти в 100 раз больше массы Земли. Средняя плотность Сатурна $0,7 \text{ г/см}^3$, т. е. в 8 раз меньше земной и в >2 раза меньше, чем у Солнца.

Сатурн — далекая от нас планета. И хотя она видна невооруженным глазом, сведения о ней очень скудны. Известно, что Сатурн обращается вокруг своей оси за 10,25 ч. Столь быстрое вращение привело к тому, что он оказался сплюснутым у полюсов еще более сильно, чем Юпитер. Полярный радиус Сатурна на 6 тыс. км (т. е. на 10 %) меньше экваториального.

Гравитационное сжатие Сатурна, подобно Юпитеру, является, по-видимому, источником тепла, подогревающего атмосферу планеты. Наблюдаемое значение этой температуры (-180°C) превышает ту (-200°C), до которой она могла бы нагреваться в лучах Солнца.

В ноябре 1975 г. «Пионер-11» впервые передал снимок Сатурна. Планета выглядела тогда чуть больше точки. А уже в сентябре 1979 г. «Пионер-11» обнаружил у Сатурна новый спутник, получивший название «Скала пионера». Пролетая параллельно кольцам Сатурна, «Пионер» передал информацию, согласно которой кольца состоят из частичек льда с поперечником примерно 1 см. Станция обнаружила у Сатурна магнитное поле. При этом ось магнитосферы оказалась совмещенной с осью вращения Сатурна, а ее центр почти совпадающим с центром планеты.

Кольцо Сатурна оказалось состоящим из системы концентрических колец. Они начинаются в 15 тыс. км от поверхности планеты и заканчиваются в 270 тыс. км от нее. Общая толщина кольца не превышает 4 км. Оно состоит из частиц льда. Низкая плотность планеты также говорит о том, что вероятный ее состав — H с примесью He.

Сатурн имеет 10 спутников. Они открыты в период с 1655 по 1969 гг. Первый из них — Титан — был открыт Х. Гюйгенсом. Его диаметр ($\sim 5830 \text{ км}$) почти равен диаметру Плутона и превышает поперечники Урана, Нептуна и Меркурия. Титан — один из самых крупных спутников в Солнечной системе. У Титана обнаружена атмосфера, состоящая из NH_3 и CH_4 . Остальные спутники Сатурна в 5—10 раз меньше Титана. Вращаясь вокруг планеты, подобно Луне обращены к ней одной и той же стороной.

УРАН. Это седьмая по удаленности от Солнца планета. Открыта В. Гершелем в 1781 г. Название этой планете в соответствии с мифологической традицией дал немецкий астроном И. Э. Бёде. Уран, будучи весьма удаленным, выглядит как звезда 6-й величины и с трудом различается невооруженным глазом. Он почти в 4 раза превышает Землю по диаметру, в 61 раз — по объему и в 14,56 — по массе. Средняя плотность веще-

ства Урана $1,32 \text{ г/см}^3$. Наклон оси его вращения к плоскости орбиты составляет всего 8° . Поэтому планета вращается вокруг Солнца как бы лежа. При этом и направление вращения самой планеты, и обращение вокруг нее пяти спутников является обратным, т. е. по часовой стрелке, что, как уже отмечалось и для Венеры, является пока необъяснимым. Полный оборот вокруг Солнца Уран совершает за 84,015 года, вокруг же своей оси он обращается за 10,8 ч. Столь быстрое вращение вызвало сильное сжатие у полюсов, составляющее 1 : 33.

Далекий Уран получает от Солнца света и тепла в 370 раз меньше, чем Земля. Отражательная же способность Урана оказалась самой высокой среди планет. А это предполагает, что температура поверхности Урана не должна быть выше -200°C . Вместе с этим температура, измеренная в сантиметровом диапазоне, оказалась заметно выше 100 К, что свидетельствует о поступлении тепла из недр планеты.

Спектроскопическими методами на Уране установлены молекулярный H_2 и CH_4 . Возможный здесь NH_3 при таких температурах должен находиться в твердом состоянии. Давление атмосферы на уровне облаков составляет 3 атм ($3 \cdot 10^5 \text{ Па}$). Теоретически строение Урана представляется следующим образом: внешняя газовая оболочка, состоящая из H_2 , He , CH_4 , имеет массу 10 % от массы планеты и толщину 27 % радиуса, подстилается жидким ядром, состоящим преимущественно из H_2O . Уран имеет пять спутников. Самые крупные — Титания и Оберон — открыты В. Гершелем в 1787 г., менее яркие — Ариэль и Умбриэль — У. Ласселом в 1851 г. и самый близкий к планете — Миранда — Дж. Койпером в 1948 г. Размеры поперечников их лежат в пределах от 1300 до 500 км.

В 1977 г. у Урана обнаружена система колец, несколько менее плотных, чем кольца Сатурна. Четыре кольца имеют ширину около 10 км, пятое — 50—100 км. Кольца Урана расположены в 18—25 тыс. км от поверхности планеты.

НЕПТУН. Был открыт из предположения, что неправильности в движении Урана, обнаруженные в 1783 г. А. И. Лекселем, вызываются притяжением еще более далекой, но неизвестной планеты. Нептун открыл немецкий астроном И. Галле в 1846 г. на основании независимо друг от друга произведенных вычислений французского астронома У. Леверье и английского астронома Дж. Адамса. Нептун (Посейдон) — бог морей, брат Зевса. Зеленовато-голубой цвет планеты напоминал астрономам морскую стихию.

Хотя радиус Нептуна составляет 25270 км, он неразличим невооруженным глазом. Диаметр его, таким образом, почти в 4 раза превышает земной, объем — в 57, а масса — в 17 раз больше земных. Средняя плотность $1,84 \text{ г/см}^3$. Период вращения вокруг оси 15,8 ч. Полный оборот вокруг Солнца совершает за 164,79 года.

Температура поверхности Нептуна оценивается в -220°C . Измерения же в радиодиапазоне дают около -160°C . Не исключено, что это указывает на наличие собственного («внутреннего») тепла. В спектре Нептуна обнаружены сильные полосы поглощения CH_4 и молекулярного H_2 , предполагается и He . У Нептуна два спутника: Тритон, открытый в 1846 г., и Нереида, открытая в 1949 г. Тритон имеет радиус около 3000 км, массу вдвое большую, чем у Луны. Обращается Тритон вокруг Нептуна в обратном направлении. У Нереиды орбита меняется, и этот спутник удаляется от Нептуна на 1,5—9,6 млн. км.

ПЛУТОН. Это девятая, самая удаленная от Солнца планета, открыта в 1930 г. любителем астрономии К. Томбо по теоретическим предсказаниям П. Ловелла, вычислившего в 1915 г. ее движения, как и Нептуна, по возмущениям в движении Урана. Открытие Томбо было итогом напряженной титанической работы, в ходе которой ему пришлось произвести полный обзор зоны эклиптики. Без такого обзора при малой массе Плутона его открытие вряд ли могло быть возможным.

Орбита Плутона столь вытянута, что расстояние его от Солнца колеблется от 29 до 49 а. е. Поэтому с 1979 г. до конца нашего века Плутон будет находиться ближе к Солнцу, нежели Нептун.

Плутон обращается вокруг Солнца за 250,6 лет со средней скоростью 4,7 км/с. Он совершает оборот вокруг оси примерно за 6 сут. В телескоп средних размеров он виден как звезда, в самых крупных телескопах виден его диск без каких-либо деталей. До 1978 г. считалось, что линейный диаметр ~ 6800 км. Расчетная температура его поверхности -230°C , масса 0,18—0,11 массы Земли, плотность 10,3—6,3 г/см³. В 1976 г. на поверхности Плутона был обнаружен метановый иней.

В 1978 г. американский астроном Дж. Кристи обнаружил у Плутона спутник, плоскость орбиты которого почти перпендикулярна к плоскости орбиты планеты. Спутнику дано имя Харона — перевозчика душ умерших в подземном царстве. Расчетами движений последней и ее спутника и сопоставлениями с альбедо удалось уточнить вышеприведенные характеристики Плутона. Его диаметр теперь оценивается в 2500 км, а диаметр спутника ~ 1000 км. Спутник находится на расстоянии 14 радиусов планеты, т. е. около 20 тыс. км и, таким образом, составляет с ней компактную двойную систему. Общая масса этой системы равна $1,1 \cdot 10^{25}$ г, т. е. в 6,7 раза меньше массы Луны. Плотность Плутона $\sim 1,25$ г/см³.

Существует гипотеза, согласно которой в прошлом Плутон был спутником Нептуна, но взаимные возмущения Тритона и Плутона вывели последний из системы Нептуна, при этом Тритон перешел на орбиту Нептуна с обратным движением.

13.06.83 г. станция «Пионер-10», запущенная 03.03.72, пересекла орбиту Нептуна и вышла за пределы Солнечной системы.

За 11 лет полета станция благополучно миновала многие сложные отрезки пути (пояс астероидов, радиационные пояса Юпитера и др.). Ожидается, что источники питания позволят станции передавать на Землю информацию еще в течение 10 лет.

ЛУНА. Луна как небесное тело, совершающее закономерные движения на небосводе, известна человеку с незапамятных времен. Поверхность обращенной к Земле стороны была детально исследована с помощью телескопов и радиозондирования. Исследования спектров Луны уже в 1955 г. позволили пулковскому астроному И. А. Козыреву обнаружить на Луне вулканические процессы, а обобщение оптических исследований Луны дало основание А. П. Виноградову в 1966 г. достаточно точно предсказать базальтовый состав пород, слагающих ее поверхность. Космические исследования Луны начались в январе 1959 г., когда в сторону Луны был послан советский космический аппарат «Луна-1». Он пролетел вблизи Луны и стал первым искусственным спутником Солнца. «Луна-2», запущенная в сентябре того же года, достигла поверхности Луны в районе Апеннинских гор. А «Луна-3», стартовавшая в октябре 1959 г., облетела Луну и передала на Землю фотографии ранее неведомой нам (обратной) стороны Луны.

Выдающиеся успехи советской космонавтики вызвали встречную разработку американской программы «Аполлон», целью которой была высадка человека на Луне. Эта программа была реализована в 1969 г., когда американские астронавты Н. Армстронг, М. Коллинз и Э. Олдрин на «Аполлоне-11» через 76 ч полета достигли Луны и 21.07.69 Армстронг, а за ним и Олдрин ступили на Луну.

С лета 1969 г. по настоящее время на Луне побывало 6 экспедиций. Она была обитаема за это время 80 ч 44 мин. Советскими автоматическими станциями «Луна-16» (1970 г.), «Луна-20» (1972 г.) и «Луна-24» (1976 г.) на Землю были доставлены образцы лунного грунта с поверхности и с глубины до 2 м. Материал, доставленный с Луны, исследован в лучших лабораториях мира. Он характеризует в настоящее время вещество Луны из 18 участков ее поверхности.

Что же нового известно сейчас о Луне? Луна — небольшое небесное тело. Радиус ее 1740 км, масса $7,345 \cdot 10^{25}$ г. По сравнению с Землей объем ее меньше в 49, а масса — в 81,3 раза. Поверхность Луны представляет собой чередование обширных темных (альbedo < 8 %) участков («морей»), разделенных относительно высокими и светлыми (альbedo > 16 %) «материками». Моря находятся лишь на видимой стороне Луны и представляют собой обширные области излияний базальтов. Материки сложены преимущественно анортозитами. Вся поверхность Луны испещрена кратерами. Большинство из них образовалось вследствие падения метеоритов, часть кратеров имеет вулканическое происхождение.

Сейсмические исследования Луны показали, что поперечные волны v_s на глубине около 800 км затухают, а продольные v_p проходят до центра. На основании этих данных на Луне выделяют: 1) кору, мощностью от 60 км на видимой стороне до 100 км на невидимой, 2) мантию (литосферу) мощностью 800—1000 км и 3) ядро мощностью около 700 км. Поглощение ядром Луны поперечных волн и тепловой поток, идущий из недр и достигающий $1/3$ земного, позволяют допустить, что ядро Луны нагрето до 1500 °С и по своим свойствам соответствует астеносфере.

Подобно Земле Луна — тектонически активное небесное тело. Ежегодно на Луне фиксируется до 3000 лунотрясений. Глубина их очагов достигает 600—800 км. Однако масштабы лунотрясений невелики и полная энергия их не превышает 10^{-9} энергии землетрясений в год.

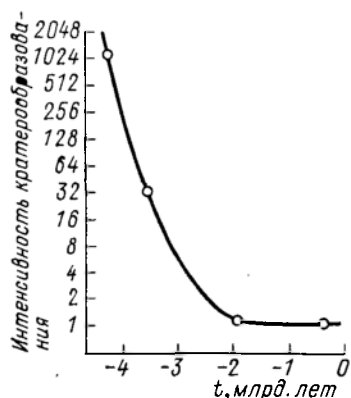
По данным альбеда Луны морские базальты составляют 16 % ее поверхности, нориты — 11 %, анортозитовые габбро — 54 % и габбровые анортозиты — 19 %. В настоящее время считается, что первичная кора Луны сформировалась примерно 4,4 млрд. лет назад. Излияние норитов происходило 3,9—4,0 млрд. лет назад. Морские базальты заполнили впадины Луны 3,2—3,7 млрд. лет назад. Эндогенные процессы в основном закончились 3 млрд. лет назад.

История кратерообразования на Луне показана на фиг. 7.6, а сравнительная хронология Земли и Луны — на фиг. 7.7.

В результате падений бесчисленных метеоритов породы Луны испытали воздействие ударного (импактного) метаморфизма. Они превращены на поверхности Луны в средне-, тонко-зернистый и пылеватый материал, местами брекчированный, чаще рыхлый, получивший обобщенное название *реголит*. Даже мелкие образцы из реголита покрыты ямками до 2 мм в диаметре. Ямки, как правило, выстланы стеклообразной массой — своеобразными следами бомбардировки микрометеоритами. Брекчии состоят из того же материала, что и реголит: базальт, анортозит, стекло, частицы метеоритов. Вследствие бесчисленных перемещений при выбросах из метеоритных кратеров обломки лунных пород имеют округлую форму, как если бы они были когда-то обработаны песком. Следов же водной эрозии обломки пород не несут.

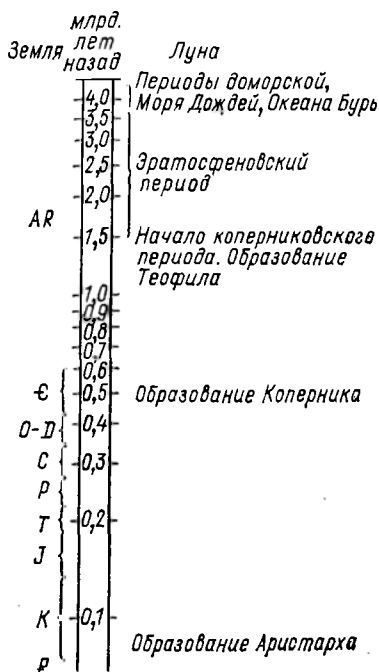
В лунных породах к 1979 г. обнаружено свыше 50 минералов (табл. 7.5).

Наличие в породах Луны парагенезисов, включающих Fe (силикаты) — FeS (троилит) — FeTiO₃ (ильменит), указывает на низкое парциальное давление O₂, паров H₂O и S в период образования этих парагенезисов. А отсутствие гидратированных вторичных минералов (слюд, хлоритов, каолина и т. д.) свидетельствует о том, что постмагматические гидротермальные процессы на Луне не имели места. Г. М. Браун (Brown G. M.,



7.6. История кратерообразования на Луне [Рускол Е. Л., 1975 г.].

7.7. Сравнительная хронология Земли и Луны [Куликов К. А., Гуревич В. Б., 1974 г.].



1971 г.) полагает, что формирование лунных пород происходило при 1200°C и $f_{\text{O}_2} = 10^{-12}$ бар.

Сопоставление лунных базальтов с базальтами Земли и метеоритов (табл. 7.6) показывает, что лунные базальты богаче земных Ti, Fe, Mg, Zr, Ba, U, но беднее Si, Na и, по-видимому, летучими. Состав лунных базальтов довольно близок к составу метеоритов. Но и здесь, как это видно из табл. 7.6, имеются заметные различия.

Состав основных разновидностей лунных пород приведен в табл. 7.7.

Предполагаемый состав вещества лунных недр приведен в табл. 7.8. Ожидается, что в нижней части мантии Луны он должен соответствовать базальтическому ахондриту.

Луна имеет чрезвычайно разреженную атмосферу. По концентрации молекул она составляет примерно 10^{-13} земной. И все же она должна учитываться как атмосфера, ибо число молекул в ней в тысячи раз выше, чем в солнечном ветре на том же расстоянии от Земли. Состав лунной атмосферы заметно зависит от времени суток (табл. 7.9). Днем здесь увеличивается содержание Ag, ночью растет число атомов H, He, Ne.

Большой неожиданностью оказалось открытие на Луне явлений современного вулканизма. Н. А. Козырев в 1955 г. наблюдал люминесцентное свечение внутри кратера Аристарха,

ТАБЛИЦА 7.5
Минералы лунных пород

Главные (> 20 %)	Второстепенные (20—5 %)	Акцессорные (≤ 5 %)	Редкие (единичные находки)
Плагноклаз № 100—50 Авгит Пижонит Ромбический пироксен Оливин (75—65 % Fo)	Ильменит Шпинель Кристаллит Тридимит	Камасит α-(Fe, Ni) Тэнит γ-(Fe, Ni) (Пирротин, троилит) Шрейберсит (Fe, Ni) ₃ P Когенит (Fe, Ni) ₃ C Бадделент ZrO ₂ (Рутил, анатаз, брукит) Цирконолит (Ca, Fe) (Zr, Y) Ti ₂ O ₇ Армолколлит (Fe, Mg) Ti ₂ O ₆ Апатит Витлокит Ca ₃ (PO ₄) ₂ Пироксферроит (Fe, Ca) [SiO ₃] Транквиллит Fe ₈ (Zr, Y) ₂ Ti ₃ Si ₃ O ₂₄ Ортоклаз Гиалофан	Самородная медь Латунь Cu ₂ Zn Самородное олово Пентландит (Fe, Ni) S Халькопирит CuFeS ₂ Борнит Cu ₅ FeS ₄ Сфалерит Корунд Амфибол Кварц Акаганеит β-FeOОН Монацит Ce (PO ₄) Циркон Zr [SiO ₄] Гранат Сфен CaTi [SiO ₄] O Кордиерит Mg ₂ Al ₃ [AlSi ₅ O ₁₈] и др.

а в 1958 г.— свечение газов, вырывающихся из жерла центрального пика кратера Альфонс. В следующем году Козырев зафиксировал выбросы из того же кратера вулканического пепла. Спектры газообразных выделений показали присутствие в них С, Н, N. А общая вулканическая активность Луны оказалась как бы связанной с интенсивностью тектонических процессов на Земле.

Все это дает основание рассматривать Луну не как застывшее небесное тело, а как космический объект, продолжающий жить собственной активной эндогенной жизнью. Общая же история Луны может быть представлена как последовательная смена следующих важнейших событий, млрд. лет назад:

5 4,7—4,4	Аккреция вещества исходного протопланетного облака Радиоактивный разогрев, расплавление и дифференциация первичного вещества Луны. Формирование лунной коры
4,0—3,9 3,7—3,2	Метеоритное кратерообразование*. Внедрение норитов Главные излияния морских базальтов
3,0 — настоящее время	Тектонические движения коры. Вулканизм

* Интенсивность кратерообразования на Луне, как это видно на фиг. 7.6, была максимальной 4 млрд. лет назад.

ТАБЛИЦА 7.6
Химический состав лунных базальтов в сравнении с составом земных базальтов и метеоритов
[Рускол Е. Л., 1975 г.], масс. %

Порода, район, экспедиция	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃
Морские базальты:											
Море Спокойствия («Аполлон-11»)	40,7	11,0	9,43	17,42	0,23	7,34	10,52	0,49	0,18	0,12	0,32
Океан Бурь («Аполлон-12»)	45,0	2,97	9,76	19,7	0,27	10,9	9,97	0,33	0,05	0,09	0,50
Море Дождей («Аполлон-15»)	45,0	2,54	8,9	22,21	0,30	9,08	10,27	0,28	0,03	0,05	—
Море Ясности, Таурус-Литтров («Аполлон-17»)	37,19	13,14	8,7	19,62	0,28	8,52	10,43	0,32	0,04	0,09	0,42
Море Изобилия («Луна-16»)	42,95	5,5	13,88	20,17	0,21	6,05	10,8	0,23	0,16	0,14	0,24
Континентальные базальты:											
Фра-Мауро («Аполлон-14»)	48,	1,5	12,0	16	0,29	8,4	12	0,58	0,14	—	0,44
кратер Декарт («Аполлон-16»)	45,4	0,32	28,63	4,25	0,06	4,38	16,39	0,41	0,06	0,07	—
Таурус-Литтров («Аполлон-17»)	48,5	0,95	17,2	11,4	—	8,94	11,6	0,40	0,25	—	—
Крип-базальты:											
Фра-Мауро («Аполлон-14»)	50	1,3	20	7,7	0,14	8	11	0,63	0,53	—	—
кратер Декарт («Аполлон-16»)	47,18	1,04	19,98	7,91	0,12	10,34	12,03	0,44	0,32	0,40	—
Земные базальты:											
океанические толентовые	49,15	2,09	15,09	7,58*	0,17	7,75	10,61	2,23	0,3	0,23	—
Метеориты:											
базальтические ахондриты	49,0	0,61	11,95	18,05	0,52	9,73	9,03	0,40	0,05	0,11	0,48
хондриты	38,04	0,11	2,50	12,45	0,25	22,84	1,95	0,98	0,17	0,21	0,36

* Содержание Fe₂O₃ равно 3,35 масс. %.

ТАБЛИЦА 7.7

Основные разновидности лунных пород

Окисел	1	2	3	4	5
SiO ₂	40,5	42,4	44,1	50	61
Al ₂ O ₃	9,7	20,2	35,5	20	12
FeO	19,0	6,4	0,2	7,7	10
TiO ₂	11,4	0,4	—	1,3	1,2
CaO	9,6	18,6	19,7	11	6,3
MgO	8,0	12,2	0,1	8	6
Na ₂ O	0,53	0,40	0,34	0,63	0,69
K ₂ O	0,16	0,52	—	0,53	2,0

Пр и м е ч а н и е. 1 — морской базальт («Аполлон-11», среднее по четырем образцам); 2 — габбро-анортозит («Луна-20»); 3 — анортозит («Аполлон-15», № 15415); 4 — норит, или «неморской базальт» («Аполлон-14», № 14310); 5 — дацит («Аполлон-12», № 12013).

ТАБЛИЦА 7.8

Предполагаемый состав лунных недр [Рускол Е. Л., 1975 г.], масс. %

Окисел	Нижняя мантия Луны	Верхний слой 150 км	Базальтический ахондрит * (Фрэнкфорт, говардит)
SiO ₂	49,1	48	49,48
TiO ₂	0,45	0,8	0,46
Al ₂ O ₃	6,0	16	5,10
FeO	18	9	17,39
Cr ₂ O ₃	0,5	—	1,34
MgO	19,6	14	20,5
CaO	5,3	12	4,02
Na ₂ O	0,1	—	0,17
MnO	0,5	0,4	0,5

* Метеорит.

ТАБЛИЦА 7.9

Концентрация атомов газообразных элементов у поверхности Луны, 10³ см⁻³

Атом	Днем	Ночью
H	6	35
He	2	40
Ne ²⁰	4	80
Ar ⁴⁰	8 (заход) 4 (восход)	0,1
	}	

МЕТЕОРИТЫ. При описании планет Солнечной системы и Луны мы уже неоднократно называли различного рода метеориты и отмечали их важную роль в формировании рельефа планет и их спутников и состава пород их поверхности, например лунного реголита. Рассмотрим метеориты и их значение в космохимии более детально.

Метеориты — «явление в высоте» — издавна привлекали к себе внимание людей. В Библии, составленной, по-видимому, около 3,5 тыс. лет назад, они фигурируют под названием «каменной града». Исторические упоминания о массовом падении метеоритов отметили китайские летописи в 694 г. до н. э. Известной святыне мусульман — «Черному камню» в северо-восточной части храма Каабы в Мекке мусульмане поклонялись до основателя ислама Магомета (570—632).

Русские летописи отметили, что в царствование Даниила Александровича, сына Александра Невского, в районе Великого Устюга 25 июня 1290 г. «разразилась каменно-огненная туча». Метеориты на Руси, подобно «Черному камню» Мекки, собирались и бережно хранились в соборах Вологды, Владимира и других городов. В табл. 7.10 приведены крупнейшие метеориты.

В мире известно, кроме того, 35 метеоритов массой более 1 т каждый. Ежегодно в разных странах находят и сдают в музеи 12—15 метеоритов. Основная же масса метеоритного вещества уже в атмосфере Земли превращается в газ.

Метеоритные дожди, грады порой представляют собой грандиозное явление природы. Так, в 1803 г. в Нормандии после такого каменного града было найдено свыше 3 тыс. метеоритных кусков. 12.02.47 в западных отрогах Сихотэ-Алиня (Приморье) огромный метеорит массой свыше 70 т разлетелся в атмосфере Земли на тысячи кусков, рассеявшихся на значительной площади. До настоящего времени не решен вопрос о природе события, происшедшего 30.06.08 в бассейне Подкаменной Тунгуски. Очевидцы наблюдали в течение нескольких секунд ослепительно яркий огненный шар и грохот, который был слышен в радиусе 1000 км. Энергия взрыва во время Тунгусской

ТАБЛИЦА 7.10

Крупнейшие метеориты мира

Год обнаружения	Место падения	Масса, т
1920	Гоба, Юго-Западная Африка	60
1818	Кейп-Йорк, Гренландия	34
1784	Багия, Бразилия	16
1792	Цакатакас, Мексика	6,5
1854	Мельбурн, Австралия	3,8
1749	р. Убея, Сибирь	0,672

катастрофы оценивается в 10^{23} — 10^{24} эрг [Девирц А. Л., 1969 г.]. Исследования таежного грунта в эпицентре взрыва обнаруживают повышенные содержания Ni, Co и других элементов, характерных для метеоритов. На Всесоюзном симпозиуме, организованном Украинской АН в 1976 г., было высказано мнение, что «судя по мощности взрыва, количеству разлетевшихся микроскопических частиц, оплавившихся и принявших шарообразную форму, характеру рассеивания вещества и другим данным, можно предположить, что над тайгой взорвалась «голова» кометы массой около 200 000 т. От нее осталось... только около десяти тысяч тонн силикатной пыли и тонна металлических примесей».

Как уже отмечалось выше, количество метеоритного вещества, выпадающего на поверхность планет, огромно. Расчеты [Sanapathy R. et al., 1970 г.] показывают, что интенсивность метеоритного потока на отдельных участках поверхности Луны достигала $4 \cdot 10^3$ т на 1 см^2 в год. На Земле, как уже отмечалось, метеориты с массой менее 10 г полностью сгорают в атмосфере («падающие звезды») и лишь более крупные достигают поверхности, образуя метеоритные кратеры. Крупнейшими кратерами метеоритного происхождения являются: 1) Аризонский, США. Его диаметр 1207 м, глубина 174 м; 2) группа из 8 кратеров на о. Сааремаа, ЭССР. Диаметр наибольшего из них 110 м, глубина 16 м; 3) группа из 24 кратеров Сихотэ-Алиня, Приморье. Здесь размеры кратеров колеблются от 8 до 26 м в поперечнике. Общее количество метеоритного вещества, выпадающего на Землю в сутки, оценивается от 1 до 10 тыс. т.

Метеориты по минеральному составу делятся на сидериты, сидеролиты, аэролиты и тектиты. Минералы метеоритов приведены в табл. 7.11 при этом в скобки заключены минералы, в земных породах не встречающиеся. За последние годы в метеоритах открыто, кроме того, несколько десятков новых минералов, очень редких и слабо изученных (фаррингтонит, юриит, найиндженит, криновит и др.). По этой причине они в общий список не включены.

Сидериты — железные метеориты. Состоят из металлической фазы (до 98 %) и рассеянных в ней округлых зерен или пластинок силикатов и других минералов. Металлическая фаза представлена никелистым железом. Содержание в нем Ni колеблется от 4 до 30 % с лишним. При травлении спиртовым раствором HNO_3 на полированной поверхности металлической фазы проявляются так называемые видманшtedтовы* фигуры, представляющие собой типичные структуры распада первичного гомогенного кристалла на фазы камасита и таэнита. Пластинки этих фаз ориентируются параллельно граням (111) гомогенного

* Получили название в честь А. Видманшtedта, австрийского ученого, впервые в 1908 г. описавшего структуру распада в метеорном железе.

ТАБЛИЦА 7.11
Минералы метеоритов

Класс	Название	Состав
Элементы	Никелистое железо: (камасит) (таэнит) (плессит) Углерод — алмаз, гра- фит	Fe, Ni <6 % Ni <30 % Ni <40 % Ni C
Карбиды	Когенит (Муассонит)	Fe ₃ C SiC
Нитриды	(Осборнит)	TiN
Фосфиды	(Шрейберсит)	(Fe, Ni, Co) ₃ P
Сульфиды	(Троилит) (Олдгамит) (Добреелит)	FeS CaS FeCr ₂ S ₄
Хлориды	(Лауренсит) *	FeCl ₂
Оксиды	Магнетит Хромит Кварц Тридимит	FeFe ₂ O ₄ FeCr ₂ O ₄ SiO ₂ SiO ₂
Карбонаты	Брейнерит	(Mg, Fe) [CO ₃]
Фосфаты	Апатит	Ca ₅ [PO ₄] ₃ F
Силикаты	Оливин Клиноэнстатит Диопсид Авгит Энстатит-гиперстен Плаггиоклаз	(Mg, Fe) ₂ [SiO ₄] (Mg, Fe) ₂ [Si ₂ O ₆] (Mg, Fe) Ca [Si ₂ O ₆] (Mg, Fe, Al) Ca [(Si, Al) ₂ O ₆] (Mg, Fe) ₂ [Si ₂ O ₆] p Na [AlSi ₃ O ₈] · q Ca [Al ₂ Si ₂ O ₈]
Алюмосиликаты	(Маскелинит) (стекло- ватый битовнит)	10 Na [AlSi ₃ O ₈] · 90 Ca [Al ₂ Si ₂ O ₈]

* В земных условиях очень неустойчив.

кристалла, поэтому сидериты с видманштеттовыми фигурами называются октаэдритами. Акцессорными минералами в сидеритах являются троилит, шрейберсит, графит, небольшие количества добреелита, кохенита и очень редко — лауренсита.

Сидеролиты — железокаменные метеориты. В них металлическая и силикатная фазы находятся примерно в равных количествах. Сидеролиты в свою очередь принято разделять на *палласиты* * и *мезосидериты*. Палласиты характеризуются сидеронитовой структурой, включения в которой принадлежат зернам оливина, нередко идиоморфного очертания. В мезосидеритах металлическая фаза имеет ограниченное развитие, здесь основу составляют основной плаггиоклаз, пироксены и небольшое количество оливина.

* Названы в честь русского акад. П. С. Палласа (1741—1811) — известного исследователя Поволжья, Прикаспия, Башкирии, Урала, Забайкалья, Северного Кавказа и других районов России.

Аэролиты — каменные метеориты, в основном состоят из силикатов. По структуре они делятся на хондриты и ахондриты. Хондры — округлые (до 1 мм в поперечнике) зерна — представлены оливином и пироксеном. Состав хондритов, %: оливин — 40, пироксен — 30, никелистое железо — 10—20, плагиоклаз — 10, троилит — 6. Иногда присутствуют серпентин, хлорит, органическое вещество [Briggs M., 1962 г.]. Ахондриты лишены хондр, структура их более грубозернистая, внешне они напоминают основные породы.

Тектиты — округлые стекловидные образования, напоминающие обсидиан, обычно массой 200—300 г. Основу их составляют кремнезем (до 75 %), а также Al_2O_3 , K_2O и CaO . Тектиты бедны окисями магния и натрия. Такой состав отвечает риолитам или богатым кремнеземом осадочным породам. Генезис тектитов не ясен, ибо падения тектитов никто не наблюдал. Не исключено, что к тектитам относят продукты ударного (импактного) метаморфизма земных осадочных пород.

Основу метеоритов по химическому составу составляют Al, Fe, Ca, O, Si, Mg, Ni, S, Ga. Замечено, что содержание Ni и Ga находится в обратной зависимости. В метеоритах присутствуют благородные металлы, г/т: Pt — 20, Pd — 10, Ru — 10, Ir — 5, Rh — 5, Au — 5, Ag — 5, Os — 3. В сульфидной фазе метеоритов, по сравнению с высокотемпературными земными сульфидами, отмечено уменьшение содержания Ni, Cu, Zn, Co и Pb и увеличение Se, As, Te, Sb. Элементы Fe, S, P и V находятся примерно в равных количествах. Поразительно высоким в метеоритных сульфидных ассоциациях оказывается содержание Cr, который входит здесь в состав добреелита $FeCr_2S_4$.

Средний состав главнейших типов метеоритов приведен в табл. 7.12.

Металлические фазы сидеритов и хондритов, как это отметил еще Б. Мейсон [Mason B., 1966 г.], весьма близки по составу. Это дает основание полагать, что железные метеориты представляют собой конечный продукт сегрегации исходного хондритового материала. Такой взгляд подтверждается и реальным соотношением массы сидеритов и хондритов. Хондритов выпадает на Землю во много раз больше сидеритов, хотя последние чаще и легче находят по их характерным необычным свойствам (металлическому блеску, высокой плотности, оплавленной форме и др.).

Мейсон, детально исследовавший состав метеоритов, полагал, что хондриты являлись исходным материалом для образования и планет, и других типов метеоритов. Однако минеральный состав хондритов и их структура уже сами по себе отражают медленную кристаллизацию из расплава, которая могла происходить лишь в условиях постепенного охлаждения больших магматических масс. Такие условия, по-видимому, имели место в космосе только в значительных по массе небесных

ТАБЛИЦА 7.12

Средний состав главнейших типов метеоритов, масс. %

Элемент	Каменные метеориты (а)	Железные метеориты (б)	Среднее из 90 % (а) и 10 % (б)		Тектиты
	[Виноградов А. П., 1961 г.]		[Виноградов А. П., 1961 г.]	[Ватсон, 1941 г.]	[Rankama K. Sahama Th., 1950]
Fe	15,50	90,85	22,30	31,85	1,41
O	41,00	—	36,70	32,70	48,37**
Si	21,00	0,01	18,70	16,28	36,13
Mg	14,30	0,03	12,90	12,88	0,60
Al	1,56	—	1,70	0,68	5,86
Ca	1,80	0,02	1,68	1,18	1,58
Ni	1,10	8,50	1,08	2,08	
Na	0,80	—	0,67	0,27	0,33
S	1,82	0,04	1,87	1,87	
Ti	0,12	—	0,09	0,09	
K	0,07	—	0,06	0,06	2,06
	99,07	99,45	97,75	99,94*	96,34

* Кроме того, Cr — 0,12, Mn — 0,16, Cl — 0,03, P — 0,10, Co — 0,18, C — 0,15.
 ** Вычислено автором.

телах, раскаленные недра которых надежно защищались теплоизоляционными силикатными оболочками. Поэтому кажется более достоверной старая идея Г. А. Добре о том, что метеориты представляют собой ядра распавшихся в космосе планет. Если при этом количество радиоактивных веществ в образовавшихся обломках оставалось достаточно большим, то при аккреции последних радиогенного тепла оказывалось достаточно для нового расплавления слипшегося материала и новой кристаллизационной дифференциации вещества. В противном случае метеориты могли лишь увеличивать массу планет, на поверхность которых они выпадали, оставляя на ней те или иные следы.

Многочисленные определения возраста вещества метеоритов по соотношению U и Pb дают примерно 4,5 млрд. лет. Космогенный возраст образования самих метеоритных обломков колеблется в пределах 10—100 млн. лет. Это лишний раз указывает на то, что возраст вещества метеоритов и время образования метеоритных кусков этого вещества различаются между собой очень сильно.

Определение возраста вещества метеоритов по содержанию He не дает результаты резко завышенные, ошибочные, так как

ТАБЛИЦА 7.13

Сравнительная распространенность атомов

Распространенность	Метеориты (среднее)	Базальты Луны	Породы земной коры (среднее)	Солнечная атмосфера	Звезда τ Скорпиона
Наивысшая	O	O	O	H	H (70 %)
	Fe	Fe	Si	He	He (25 %)
	Si	Al	Al	O	O
	Mg	Mg	Fe	C	N
	S	Ca	Ca	N	Fe
	Al	Ti	K	Mg	C
	Ca	Na	Na	Si	Ne
	Ni	Cr	Mg	S	Mg
	Na	Mn	Ti	Na	Si
Наименьшая	Cr	K	Mn	Al	Al

здесь сказывается избыток атомов He, возникающий при бомбардировке поверхности метеоритов космическим излучением и компонентами «солнечного ветра».

В табл. 7.13 приведен порядок распространенности атомов первых десяти наиболее часто встречающихся элементов в земной коре, в метеоритах, в солнечной атмосфере, в атмосфере звезды τ созвездия Скорпиона и в туманности NGC 7027. Из табл. 7.13 следует, что различные небесные тела состоят в основном из одних и тех же наиболее распространенных в космосе элементов. Однако порядок их следования между собой не везде одинаков. Поэтому если между составами метеоритов, базальтами Луны и земной корой отмечается большое сходство по содержанию Fe, Al, Si, Mg, Ca, Na, Mn, Ti, то в звездном веществе основу составляют другие, легкие газообразные элементы, в свою очередь практически отсутствующие в составе глубинного вещества планет и метеоритов.

ЗЕМЛЯ: ЕЕ СТРОЕНИЕ И СОСТАВ

Предположение о некогда расплавленном состоянии нашей планеты крепко проникло в современное научное мировоззрение — однако, мы не должны забывать, что корни его не основаны на научных фактах.

В. И. Вернадский, 1923

Обширные комплексные научные исследования нашей планеты в последние десятилетия принесли много новых сведений о структуре, составе, истории развития Земли. Один из важнейших выводов этих исследований состоит в том, что Земля и все составные части — оболочки: атмосфера, гидросфера, биосфера, литосфера, мантия, ядро — в свою очередь стратифицированы. Другим важным выводом являлся тот, что все эти оболочки тесно взаимосвязаны: они находятся в постоянном взаимодействии, и всякое изменение состава, структуры, состояния каждой из геосфер Земли тотчас же в той или иной степени сказывается на составе, структуре и энергетическом состоянии смежных геосфер.

СТРОЕНИЕ ЗЕМЛИ

Схема строения Земли без верхней атмосферы и магнитосферы дана в табл. 8.1.

В этой главе мы подробно рассмотрим строение и состав лишь наиболее плотных оболочек планеты, заключенных между земной поверхностью и ядром, помня при этом, что прямые, непосредственные наблюдения, на основании которых мы можем судить о составе и строении недр Земли, охватывают лишь первые 10 км ее глубин *. Поэтому о глубинном строении Земли, имеющей радиус 6373 км, судить приходится в основном по косвенным данным.

Общепринятая в наше время модель внутреннего строения Земли основывается:

- 1) на изучении закономерностей распространения сейсмических волн в породах Земли,
- 2) на определении силы тяжести на земной поверхности и гравитационной постоянной,
- 3) на определении прецессии равноденствия, позволяющей вычислить момент инерции Земли,

* К 1985 г. глубина шахт едва превысила 4 км, самая глубокая буровая скважина, пройденная в гранито-гнейсах Кольского полуострова, — 12 км.

ТАБЛИЦА 8.1

Строение Земли (без верхней атмосферы и магнитосферы)

Геосфера	Расстояние нижней* границы от поверх- ности Земли, км	Объем, 10 ¹⁸ м ³	Масса, 10 ²¹ кг	Доля массы геосферы от массы Земли, %
Атмосфера	2000**	1320	~0,005	~10 ⁻⁶
Гидросфера	до 11	1,4	1,4	0,02
Земная кора	5—70	10,2	28	0,48
Мантия	до 2900	896,6	4013	67,2
Ядро	6371 (центр Земли)	175,2	1934	32,3
Вся Земля (без атмо- сферы)		1083,4	5976	100,0

* Кроме атмосферы.

** Атмосфера в целом простирается до высоты ~ 20 тыс. км.

4) на данных по значению теплового потока Земли,
5) на лабораторных определениях плотности и прочности пород,

6) на данных по распространенности химических элементов в различных породах и метеоритах.

При землетрясениях (искусственных и естественных) возникают различные сейсмические волны, распространяющиеся в породах Земли с разными скоростями. Наиболее быстрые из них, «первичные», или волны *P* (от англ. primary), распространяются подобно звуковым с колебаниями, совпадающими с направлением распространения. Это продольные волны. Наиболее медленные сейсмические волны имеют колебания, перпендикулярные к направлению распространения. Они получили название «вторичных», или волн *S* (от англ. secondary), и по характеру колебаний они, подобно световым, являются волнами поперечными. Имея примерное соотношение между собой 1,7 : 1, скорости *P*- и *S*-волн изменяются в разных средах, а сами волны на границах разделов могут преломляться, отражаться или затухать. Сравнение времени прохождения волн из одного источника в разные пункты и изменение скоростей их движения на разных глубинах позволяет объяснить внутреннее строение Земли.

В 1926 г. югославский геолог А. Мохоровичич обнаружил резкое увеличение скоростей волн *P* и *S* на глубине около 50 км. Эту границу раздела называли в его честь *поверхностью Мохоровичича*, или сокращенно *Мохо*. Природа поверхности Мохо остается дискуссионной [Wyllie P. I., 1963 г.]. Оболочку же твердой литосферы, лежащую выше поверхности Мохо, принято

называть *корой*, а лежащую ниже мощную оболочку — *мантией* *. Мощность коры под континентами, если судить по границе Мохо, должна быть значительно большей, нежели под океанами. Однако Г. Д. Афанасьев [1973] привел серьезные доказательства в пользу того, что земная кора всюду едина, имеет сходный состав и мощность в области океанов и материков, а сама поверхность Мохо представляет собой зону уплотнения пород и заполнения межгранулярных пор водой.

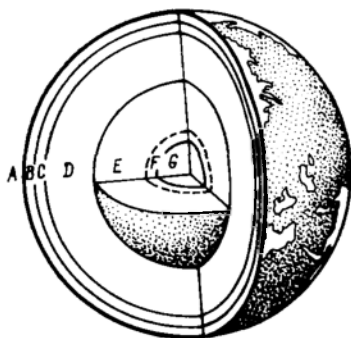
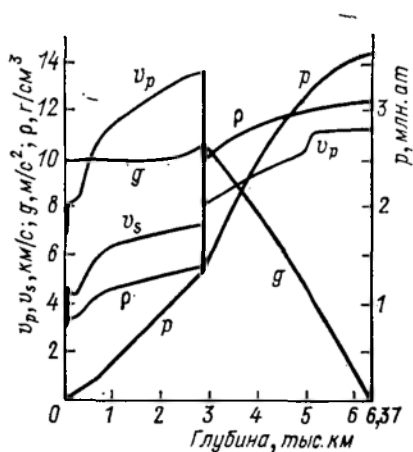
В пределах земной коры скорости v_p и v_s также не остаются постоянными. Многочисленными наблюдениями отмечено увеличение скорости v_p от 6 до 7 км/с и v_s от 3,5 до 3,8 км/с. Граница раздела этих значений названа поверхностью *Конрада*. Принято считать, что поверхность Конрада отделяет вышележащий гранитный слой земной коры от нижележащего базальтового слоя. Однако новейшими исследованиями показано, что земная кора имеет мозаичное строение. Она разбита на систему блоков, в сложении которых принимают участие осадочные, метаморфические, интрузивные и вулканогенные породы. Блоки земной коры находятся в состоянии постоянного движения относительно друг друга. Эти движения представляют собой суммарный эффект взаимодействия экзогенных геологических сил и перемещений масс вещества мантии.

Ниже поверхности Мохо скорости v_p и v_s растут до глубины 2900 км. На этом уровне происходит резкое падение v_p с 14 до 8 км/с, а v_s уменьшается до нуля. Эта граница получила название раздела *Вихерта — Олдхема — Гутенберга*. Принято считать, что она отделяет мантию от ядра Земли. Затухание поперечных *S*-волн в основании мантии явилось основанием считать ядро жидким, ибо именно такое состояние среды оказывается непригодным для прохождения вторичных сейсмических волн.

Мощная мантия, окружающая земное ядро, и движение ее вещества рассматриваются в наше время как основные причины континентального дрейфа, глубинных землетрясений, возникновения разных по составу магм и многих других процессов и явлений, имеющих глобальный характер и масштабы.

Выше отмечалось, что поперечные сейсмические волны *S* на границе мантии и ядра затухают. Граница эта устанавливается на расстоянии 3481 ± 2 км от центра Земли. Общая схема изменения в недрах Земли скоростей сейсмических волн v_p и v_s , давления p , ускорения свободного падения g и плотности ρ , дана на фиг. 8.1. Построенная на основе этой схемы модель строения «твердой» Земли изображена на фиг. 8.2. Основные данные о геосферах «твердой» Земли приведены в табл. 8.2.

* Деление верхней оболочки Земли на кору и мантию принято в 1954 г. на симпозиуме в США, посвященном строению и составу верхней земной коры.



8.1. Физические характеристики вещества Земли на разной глубине.

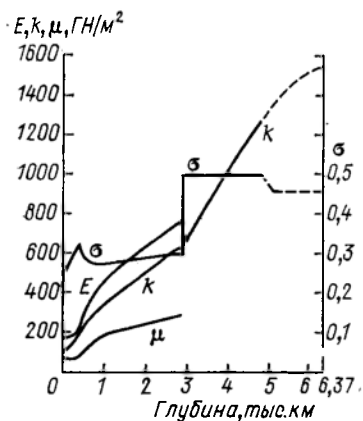
8.2. Строение «твердой» Земли. Границы между геосферами А и В, D и Е, F и G резкие, между В и С, Е и F условные, так как переход постепенный (Белоусов В. В. и др., 1972 г.).

ТАБЛИЦА 8.2
Основные данные о геосферах «твердой» Земли
(по Белоусову В. В. и др. (1972 г.))

Геосфера	Подразделение геосферы	Буквенное обозначение	Глубина нижней границы*, км	Объем, 10^{11} м ³	Масса**, 10^{21} кг
Земная кора	Осадочный слой	A	<20	1,0	2,5
	«Гранитный» слой		<40	3,6	10
	«Базальтовый» слой		<70	5,6	16
Мантия	Верхняя мантия:				
	субстрат	B	50—100	180,1	610
	слой Гутенберга (астеносфера)	C	~400	205,7	856
	слой Голицына	D	~900	254,7	856
	Нижняя мантия	D	2900	510,8	2547
Ядро	Внешнее ядро	E	~4800	166,6	1828
		F	~5100		
	Субъядро	G	6371	8,6	106

* Разность между средним радиусом Земли и средним радиусом границы (кроме коры).

** Кора — по А. Б. Ронову и А. А. Ярошевскому [1969 г.], остальные — по Ф. Бёрчу [1964 г.].

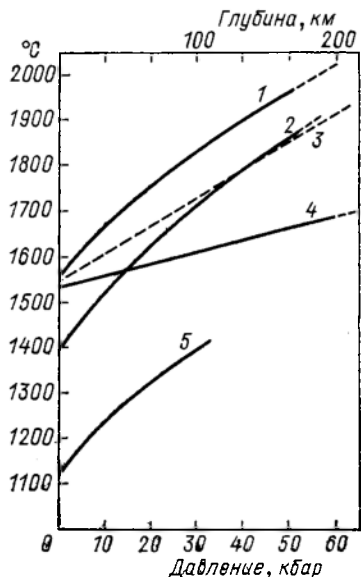


8.3. Упругие свойства вещества Земли в зависимости от глубины.

E — модуль Юнга; σ — коэффициент Пуассона. Остальные обозначения см. в тексте.

8.4. Зависимость температуры плавления некоторых породообразующих минералов от давления [Boyd F. R., 1964 г.].

1 — энстатит; 2 — диопсид; 3 — пироп; 4 — Fe; 5 — альбит.



Эта модель согласуется с определенной массой Земли и ее моментом инерции. Момент инерции, определяемый из прецессии* Земли, равен сумме произведений масс всех составляющих ее зон (оболочек) на квадраты их расстояний от оси вращения. В достоверной модели строения земных недр он должен соответствовать интегральной плотности зон (оболочек), т. е. средней плотности Земли. Известно, что породы земной коры имеют плотность от 2,5 до 3,3 г/см³ — значительно меньшую средней плотности вещества планеты. Уже это дает основание считать, что внутренние оболочки Земли сложены более плотным, чем земная кора, материалом. Связав скорости распространения сейсмических волн v_p и v_s с плотностями вещества, в котором они распространяются, соотношениями:

$$v_p = \sqrt{\frac{k + (4/3)\mu}{\rho}} \quad \text{и} \quad v_s = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}},$$

где ρ — плотность вещества в данной точке земных недр, k — модуль несжимаемости, μ — модуль сдвига (жесткость веще-

* Прецессией называется движение оси вращения Земли по поверхности образуемого ею круглого конуса. Ось конуса перпендикулярна к земной орбите. Угол между образующей конуса (земной осью) и осью конуса равен 23°27'. Период прецессии 26 тыс. лет. Наклон оси вращения Земли к ее орбите и период прецессии определяются распределением масс внутри Земли.

ства), К. Е. Баллен [Bullen K. E., 1963 г.] вычислил распределение плотностей внутри Земли, а по ним — изменение внутреннего давления. Оказалось, что в центре Земли давление достигает $>3,5$ млн. атм ($1 \text{ атм} \approx 10^5 \text{ Па}$). Изменение упругих свойств вещества Земли с глубиной показано на фиг. 8.3.

Поскольку в жидкой и газообразной средах $\mu=0$, скорость вторичных волн v_s здесь также равна нулю. Затухание S -волн на границе мантия — ядро объясняется, таким образом, жидким состоянием земного ядра.

Температура внутри Земли оценивается по значению геотермического градиента, который, как известно, колеблется от 10 до 50 °С/км, составляя в среднем 30 °С/км. На границе с ядром в этом случае можно было бы ожидать около 90 тыс. °С. Сейсмические данные, однако, говорят в пользу того, что по всей глубине мантия остается твердой. Отсюда следует, что ее температура не может быть больше температуры плавления составляющих ее минералов. Известные к настоящему времени данные, характеризующие повышение температуры плавления минералов с ростом давления, с учетом выполаживания этих кривых с глубиной (фиг. 8.4), приводят к заключению, что на границе мантии с ядром температура не превышает 10 тыс. °С. На симпозиуме, проходившем в Канаде в 1979 г., были приведены доводы в пользу еще более низких температур в ядре Земли. На границе же ядро — мантия температура оценивается от 2700 до 3400 °С.

МИНЕРАЛЬНЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВНУТРЕННИХ ЗОН ЗЕМЛИ

МАНТИЯ. Сейсмические данные указывают на неоднородность строения и состава мантии. В настоящее время выделяют: верхнюю мантию, охватывающую глубины 50—400 км, переходную зону (400—1000 км) и нижнюю мантию (1000—2900 км). Средняя вязкость всей мантии оценивается в 10^{22} П. В. П. Трубицын полагает, что в нижней мантии она достигает 10^{23} П. Несмотря на столь высокую вязкость, допускается существование конвекции вещества мантии. В доказательство этого приводят: перемещения литосферных плит размером $10^3—10^4$ км со скоростями 1—10 см/год при толщине плит от 40 до 100 км, наличие срединномантийного теплового потока 55 мВт/м^2 , затухание сейсмичности на глубине около 650 км. Приводятся и другие доводы.

По свойствам, соответствующим скоростям v_p - и v_s -волн, им отвечают лишь дуниты, перидотиты и эклогиты.

С. Кларк и А. Рингвуд [Clark S., Ringwood A., 1964 г.], увязав геохимическую, геофизическую и петрологическую информацию, пришли к выводу о том, что верхняя мантия состоит из продуктов плавления исходного материала «пиrolита», состоявшего из базальта и дунита в соотношении 1:3. Легкопод-

вижная фракция такого плавления представлена базальтами, изливавшимися на поверхность Земли в течение всей геологической истории планеты. Остаточными продуктами такого плавления были дуниты и перидотиты, слагающие саму верхнюю мантию.

Этот взгляд находит себе подтверждение в экспериментальных работах Дэвиса и Ингленда [Davis, England, 1963 г.], которые показали, что с ростом давления от 0 до 47 кбар (1 кбар = 10^5 кПа) температура плавления форстерита повышается с 1900 до 2125 °С, что соответствует градиенту 5 °С/кбар. Это означает, что в условиях мантии повышение глубинности должно способствовать выплавлению все более основных расплавов.

Косвенным доказательством того, что верхняя мантия сложена оливиновыми породами (дунитами, перидотитами), может служить анизотропия скоростей сейсмических волн в верхней мантии под ложем Тихого океана. Здесь было отмечено, что разность между направлениями распространения максимальной и минимальной скоростей в районе Гавайских островов достигает 0,6 км/с. Полагают, что это явление обусловлено региональной ориентировкой кристаллов оливина в слое перидотита. Известно, что скорости распространения волн вдоль осей его кристаллов составляют соответственно 9,87 и 7,73 км/с.

П. Гаррис и др. [Harris P. et al., 1967 г.], полагая, что гипербазиты, оливиновые нодулы и гранат-перидотитовые включения в кимберлитах имеют мантийное происхождение, а сама мантия неоднородна как в вертикальном, так и в горизонтальном направлениях, пришли к заключению, что верхняя зона ее представлена пироксеновыми перидотитами, а более глубокая — гранатовыми перидотитами. Минеральный состав зон дан в табл. 8.3.

Американский геофизик Д. Андерсен считает, что сейсмическая граница на глубине 220 км соответствует переходу от

ТАБЛИЦА 8.3

Минеральный состав верхней мантии
[Harris P. G. et al., 1967 г.], масс. %

Минерал	Верхняя зона	Нижняя зона
Оливин	65,3	67,0
Ромбический пироксен	21,8	12,0
Моноклинный пироксен	11,3	11,0
Шпинель	1,5	—
Пироп	—	10,0
	99,9	100,0

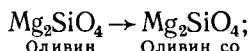
вышележащих перидотитов к эклогитам. Эклогитовый слой, по его данным, распространяется на глубину до 670 км. Эклогит состоит из граната и моноклинного пироксена, содержащего жадеитовый компонент. Эклогитовый слой составляет 20 % мантии. Он испытывает крупномасштабную конвекцию и является основным источником мантийного теплового потока.

Перидотитовый слой, частично расплавляясь на глубинах 150—200 км, является источником вулканических очагов. По мнению Андерсена, эклогитовый слой образовался за счет частичного плавления первичного мантийного вещества. За счет этого слоя формировалась океаническая кора. Остаток же от выплавления представляет собой гранатовый перидотит, который генерирует магматическую активность внутриплитового вулканизма.

ПЕРЕХОДНАЯ ЗОНА. Если переходная зона мантии, как и верхняя, сложена в основном оливином и пироксеном, то, согласно экспериментальным данным, эти фазы будут устойчивы лишь до глубины 400 км и давления 160 кбар. Ниже начнется серия реакций, приводящих к образованию все более плотных фаз. По Б. Мейсону [Mason B., 1966 г.], эти переходы в интервале глубин 400—1000 км будут иметь вид:



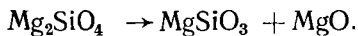
Пироксен Оливин Стишовит



Оливин Оливин со
 шпинелевой
 структурой



Оливин со Стишовит Пироксен с
шпинелевой ильменитовой
структурой структурой



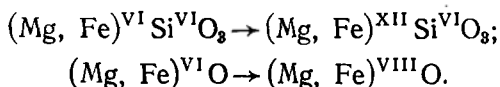
Оливин со Пироксен с Периклаз
шпинелевой ильменитовой
структурой структурой

На глубине 1000 км эти переходы заканчиваются, плотность вновь образованной фазы периклаза поднимается до 3,6 г/см³, и именно на этой глубине сейсмические данные показывают скачкообразное изменение плотности вещества от 3,2 до 3,9 г/см³.

Мейсон отмечает, что присутствие в веществе мантии Fe, Ca, Al, Na и других элементов может способствовать тому, что все отмеченные переходы будут совершаться плавно и непрерывно.

НИЖНЯЯ МАНТИЯ. О веществе и его состоянии в нижней мантии еще труднее что-либо сказать. Предполагается, что здесь может находиться гомогенная смесь пироксена состава (Mg, Fe)SiO₃ с ильменитовой структурой и периклаза состава (Mg, Fe)O, при этом молекулярное отношение FeO/(FeO + MgO) лежит между 0,1 и 0,2. А. Рингвуд, со своей стороны, предполагает, что в нижней мантии имеют место полиморфные

переходы пироксена с ильменитовой структурой в пироксен с перовскитовой структурой, а периклаза со структурой хлористого натрия в периклаз со структурой хлористого цезия. Координационные числа атомов видны из следующих схем:



Возможный состав всей мантии Земли в целом приведен в табл. 8.4.

ЯДРО ЗЕМЛИ. Из сравнения плотности земных пород и Земли в целом, а также из сейсмических данных уже давно высказывается предположение, что земное ядро должно состоять из никелистого железа. Р. Ситтель [Sittel R., 1965 г.] показал, что плотность чистого Fe при давлении 130 кбар скачкообразно увеличивается с 8,46 до 8,81 г/см³, а затем монотонно растет с градиентом 0,005 г/см³ на 1 кбар. Экстраполируя давления до центра Земли (~3400 кбар), мы приходим к нереальной плотности вещества ядра Земли 25,8 г/см³. Если же взять сплав (90 % железа и 10 % никеля), что, как мы видели выше, соответствует составу сидеритов, то в этом случае после скачкообразного увеличения плотности при 115 кбар до 8,87 г/см³ градиент становится равным ~0,005 г/см³ на 1 кбар. Такой градиент приводит к значению плотности вещества ядра Земли ~10,5 г/см³. А это значение согласуется с современными геофизическими данными.

Существует и другое представление о составе и свойствах земного ядра. Оно берет свое начало со времен В. Н. Лодочникова [1935 г.], развивалось в работах иностранных авторов

ТАБЛИЦА 8.4
Возможный состав мантии Земли ([по Гасту П. В., [1973]], масс. %

Окисел	Подсчет Рингвуда и Эссина [Ringwood, A. E. Essine, 1970 г.]	Подсчет Гаста	Говардит Френк-форт — метеорит, богатый Mg _i
SiO ₂	53,1	49,1	49,48
TiO ₂	1,0	0,4	0,46
Al ₂ O ₃	5,0	6,0	5,10
Cr ₂ O ₃	0,4	0,5	1,34
FeO	13,5	18,0	17,39
MgO	22,5	19,6	20,5
MnO	0,4	0,5	0,5
CaO	4,0	5,3	4,02
Na ₂ O	0,1	0,1	0,17
Сумма	100,0	99,5	98,96

[Kuhn W., Rittman A., 1941; Ramsey W. H., 1948 г.] и наиболее полно и четко обосновано А. Ф. Капустинским [1956].

Капустинский высказал мнение, что начиная с К, электронная структура которого $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4d^0 4s^1$, возникают условия для вдавливания в условиях высоких давлений внешних электронов на незаполненный $3d$ -уровень. Так, например, внешние электроны атома Са

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
Са	2	2	6	2	6	—	2

будучи «втиснуты» на уровень $3d$, превращают новый атом «изо-кальция» в атом, свойства которого будут похожи на свойства двухвалентного Ti:

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
Ti ²⁺	2	2	6	2	6	2	—

Аналогичным образом в атоме двухвалентного Fe

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
Fe ²⁺	2	2	6	2	6	6	2

«втискивание» внешних электронов на $3d$ -уровень приведет к образованию атома «изо-железа», свойства которого будут близки к свойствам двухвалентного Ni:

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
Ni ²⁺	2	2	6	2	6	8	—

и т. д.

В итоге, по мысли Капустинского, при повышении давления в недрах Земли за счет «вдавливания» электронов в незаполненные более глубокие слои система Менделеева превратится вначале из семипериодной в пятипериодную. Еще глубже произойдет аннигиляция химических свойств атомов. Здесь электроны всех атомов будут «обобществлены», атомы лишатся присущих им химических свойств. Возникнет новое, единое металлическое состояние материи. Зону «металлизации» земного вещества Капустинский [1956, с. 50] назвал зоной нулевого химизма: «На глубине 2900 км периодичность исчезает, химические элементы уже не подчиняются закону Д. И. Менделеева», ибо «функция периодичности» здесь равна нулю. Итак, по Капустинскому земное вещество с глубиной охватывается зонами: нормального химизма (100 км), вырожденного химизма (100—2900 км), металлизированного ядра (2900—6370 км).

Таким образом, по мнению Капустинского, внутренние зоны планеты различаются не составом, а состоянием вещества в условиях огромных давлений, достигающих 3 млн. атм ($1 \text{ атм} \approx 10^5 \text{ Па}$).

ТАБЛИЦА 8.5
Строение ядра Земли по Баллену

Зона	Глубина, км	Давление, Мбар*	Плотность, г/см ³
Е (внешнее ядро)	2898—4980	1,36—3,20	9,28—12,17
Ф (переходная зона)	4980—5120	3,20—3,28	12,17—12,25
Г (внутреннее ядро)	5120—6371	3,28—3,61	12,25—12,51

* 1 Мбар = 10¹¹ Па.

По вопросу о фазовом состоянии земного ядра существуют также разные представления. К. Е. Баллен [Bullen K. E., 1963 г.] считает, что начиная с глубины 5000 км ядро представляет собой твердое, ферромагнитное тело, обуславливающее магнитное поле Земли. В более поздней работе [Bullen K. E., 1978 г.] строение ядра трактуется им в виде, представленном в табл. 8.5.

У. Элассер [Elasser W. M., 1963 г.] полагает, что магнитное поле Земли генерируется электрическими потоками в ее жидком металлическом ядре. Конвекционные перемещения вещества ядра являются причиной вековых колебаний геомагнитного поля Земли.

Следует помнить, однако, что Fe теряет свои магнитные свойства при 770, Ni — при 358, Co — 1120 °С. Это так называемые точки Кюри. Мы видели, что температуры земного ядра составляют тысячи градусов. Поэтому, коль скоро не известно, как влияют давления земных недр на значения этих точек, у нас пока нет оснований считать, что магнитное поле Земли генерируется лишь одним железоникелевым ферромагнитным ядром.

О. Л. Кусков [1981 г.], обстоятельно рассмотрев варианты железного ядра В. Куна и А. Риттмана [Kuhn W., Rittman A., 1941], В. Н. Ларина [1975 г.], А. А. Маракушева и Л. Л. Перчука [1974 г.], В. В. Кесарева [1976 г.], Н. П. Семененко [1974 г.], металлизированного ядра В. Н. Лодочникова [1939 г.], У. Рамзея [Ramsey W. H., 1949 г.] и варианты «железного» ядра, пришел к заключению, что: 1) внутреннее ядро Земли состоит либо из железоникелевого сплава, либо из практически чистого Fe; 2) состав внешнего ядра согласуется с физическими и химическими свойствами системы Fe—Ni—Si; 3) границу между внешним и внутренним ядром надо рассматривать как химическую (аналогично границе ядро — мантия).

Земля в целом. Данные о строении и составе недр Земли позволяют сделать вывод о составе Земли в целом. Из табл. 8.1 видно, что для оценки этого состава решающее зна-

ТАБЛИЦА 8.6

Вычисление среднего состава Земли [Mason B., 1966 г.], масс. %

Элемент	Металлическая фаза	Троилит	Силикатная фаза	Всего
Fe	24,58	3,37	6,68	34,63
Ni	2,39	—	—	2,39
Co	0,13	—	—	0,13
S	—	1,93	—	1,93
O	—	—	29,53	29,53
Si	—	—	15,20	15,20
Mg	—	—	12,70	12,70
Ca	—	—	1,13	1,13
Al	—	—	1,09	1,09
Na	—	—	0,57	0,57
Cr	—	—	0,26	0,26
Mn	—	—	0,22	0,22
K	—	—	0,07	0,07
Ti	—	—	0,05	0,05
P	—	—	0,10	0,10
	27,10	5,30	67,60	100,0

ном выводе: Земля сложена в основном из существующих в природе 92 элементов всего лишь 15 элементами. Из них:

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

ЭНЕРГЕТИКА ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Время, нами переживаемое,— удивительное... Наше представление о материи, электричестве, энергии меняется в самих основах.

В. И. Вернадский, 1975

Виды энергии, проявляющиеся при геохимических процессах или вызывающие их, условно можно разделить на внутренние и внешние. К внутренним следует отнести энергию вакуума, ядерных превращений, электронных переходов в атомах, фазовых превращений (полиморфизма), к внешним — энергию гравитации и те многообразные виды энергии, которую получает Земля от Солнца, космического излучения и метеоритов.

ВНУТРЕННИЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ

ЭНЕРГИЯ ВАКУУМА. Хотя вакуум физический представляет собой среду, в которой нет частиц вещества или поля, согласно квантовой теории поля, в нем действует ранее рассмотренный нами принцип неопределенности. Согласно этому принципу, лишь часть относящихся к вакууму величин могут иметь нулевые значения. Так, если число фотонов в вакууме равно нулю, то напряженность поля в это же время будет испытывать непрерывные флуктуации, при этом лишь среднее значение последних будет равно нулю. Флуктуации же, согласно квантовой теории поля, и есть рождение и уничтожение *виртуальных* частиц, которые непрерывно рождаются и сразу же уничтожаются. Таким образом, в современном понимании вакуум обладает всеми правами «настоящих» физических состояний.

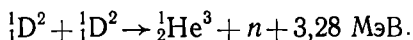
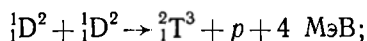
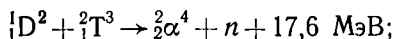
В настоящее время предполагается, что энергия вакуума представляет собой один из самых величественных видов энергии в природе. Не случайно С. А. Щукарев [1962 г., с. 5] начинает свои знаменитые «Лекции по общему курсу химии» следующими словами: «Большую часть доступного нашему наблюдению пространства занимает неуловимая непосредственно нашими органами чувств... материя в особом, мало еще изученном состоянии, которое характеризуют обычно термином «вакуум»... Луи де Бройль предвидит, например, возможность использования вакуума для получения энергии, еще более концентрированной, чем ядерная; вычисляют даже, что энергии вакуума, взятого в объеме одного литра, могло бы хватить на

покрытие нужд всей земной промышленности и транспорта в течение миллиона лет. Некоторые ученые предполагают, что вакуум является той праматерией, которая способна в неизвестных нам пока условиях порождать из себя атомы водорода и более простые, элементарные частицы, давая таким образом начало воспринимаемому нашими органами чувств состоянию материи».

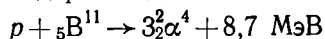
ЭНЕРГИЯ ЯДЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ. В настоящее время известны три типа экзотермических ядерных реакций: 1) деление тяжелых ядер нейтронами, 2) синтез легчайших ядер и 3) расщепление легчайших ядер. Заметим, что в процессах деления и синтеза высвобождается всего лишь 0,1—0,3 % энергии покоя участвующих в реакции ядер. Для более полного высвобождения энергии покоя Mc^2 нуклоны должны превращаться в более легкие частицы — пионы, лептоны, фотоны. Однако разрушение нуклонов запрещено законом сохранения барионного заряда.* Лишь при аннигиляции вещества с антивеществом энерговыделение повышается на 2—3 порядка.

Ядерная энергия экзотермична, когда конечные ядра связаны сильнее начальных. Поэтому, как правило, экзотермическими для легких ядер (например, с массой $A \approx 10$) будут реакции синтеза более крупных ядер, а для тяжелых — реакции расщепления ядра на достаточно крупные осколки. Поскольку наиболее сильно кривая удельной энергии связи нуклонов в ядре (фиг. 4.3) наклонена на краях, наиболее выгодными энергетически будут реакции синтеза для самых легких ядер и реакции расщепления — для самых тяжелых. Сильно экзотермическими также являются реакции наилегчайших ядер с образованием α -частиц в конечном состоянии.

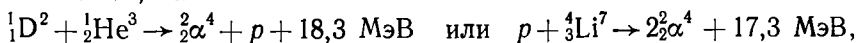
Примерами экзотермических реакций термоядерного синтеза на легких ядрах, осуществляемого в лабораторных условиях, являются:



В реакциях термоядерного деления



и в таких, как



среди конечных продуктов нет нейтронов, поэтому они не несут радиоактивного заражения окружающей среды. Однако для их реализации требуются очень высокие температуры.

* Барионный заряд атомных ядер равен их массовому числу. При ядерных процессах (например, β -распаде) нейтроны и протоны могут превращаться друг в друга, но их суммарное число всегда сохраняется.

В природных условиях примером ядерных реакций являются многообразные процессы радиоактивного распада. Их вклад в энергетику нашей планеты выражается следующим образом: $^{21}_{19}\text{K}^{40}$ и $^{142}_{90}\text{Th}^{232}$ выделяют по 0,21 кал/г в год, $^{143}_{92}\text{U}^{235}$ — 4,7, $^{146}_{92}\text{U}^{238}$ — 0,72. При цепной реакции деления ядер U^{235} из 140 г U высвобождается энергия $3 \cdot 10^{13}$ Вт, что соответствует энергии, освобождающейся при сжигании 1 тыс. т нефти.

Принято считать, что естественный радиоактивный распад перечисленных ядер явился главным источником эндогенного тепла нашей планеты. Изменение энергии, выделяемой в единицу времени в процессе эволюции Земли, показано на фиг. 9.1.

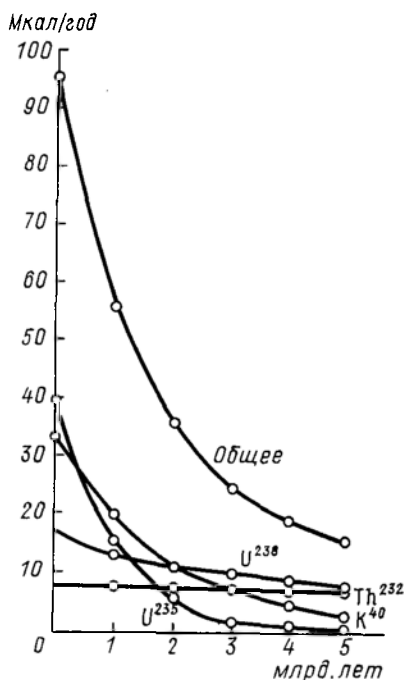
Внутреннее тепло Земли представляет собой огромный источник энергии. Подсчеты показывают [Ternisien J.-A., 1961 г.], что использование тепла подземных слоев Земли до глубины первых 8 км дало бы механическую энергию, в 600 раз превышающую тепловой эквивалент всех залежей каменного угля. По другим данным [Мангушев К., Приходько Н., 1972 г.], в земной коре до глубины 7—10 км общее количество тепла более чем в 5 тыс. раз превышает теплоту сгорания всех видов топлива на Земле.

Геотермальная энергия уже давно используется в Новой Зеландии, Исландии, Италии, Японии и в других странах, где за счет тепла Земли получают значительную часть электроэнергии. Геотермальные электростанции Японии, забирающие нагретую воду с глубины 2 км, в 1982 г. имели общую мощность 170 МВт. При заборе воды с больших глубин, по мнению специалистов, можно строить станции мощностью до 250 МВт каждая.

На территории нашей страны мощные геотермальные зоны установлены во многих районах. Подсчитано, что только в магматическом очаге Авачинского вулкана, находящемся в 3—5 км от поверхности, аккумулированное тепло способно обеспечить работу электростанции мощностью 1000 МВт в течение 500 лет. В Сибири, на Дальнем Востоке обнаружены обширные бассейны высокотемпературных подземных вод. Так, в районах

ТАБЛИЦА 9.1
Температура недр в отдельных районах СССР
[Мангушев К., Приходько Н., 1972 г.]

Район	Глубина, км	Температура, °С
Урал	1,5—3,0	50—60
Узбекистан	2,0—2,5	100
Восточная Сибирь	3,0	70—80



9.1. Эволюция радиогенного тепла Земли, выделяемого при распаде U, Th и K^{40} , во времени (по А. П. Виноградову).

Западной Сибири, Амуро-Зейской, Кузнецкой и Печорской впадин, на Северном Кавказе, в Средней Азии на глубинах до 4 км локализуются большие массы воды с температурой 100 °С и более. Здесь можно ежегодно добывать сотни миллионов кубометров горячих вод. Если же учесть нагрев пород с глубиной, как это показано в табл. 9.1, то можно считать геотермальную энергию недр СССР практически неиссякаемой.

ЭНЕРГИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В АТОМАХ. Энергия, заложенная в электронных оболочках атомов, долгое время принималась практически единственной формой энергии, управляющей течением всех геохимических процессов. Такое представление особенно активно развивалось А. Е. Ферсманом — основоположником геоэнергетического направления в геохимии.

На какие же геоэнергетические законы опирался А. Е. Ферсман? Как он их понимал и как применял в своем энергетическом анализе природных геохимических процессов? В какой степени применимы эти представления в наши дни?

Общеизвестно, что земная кора состоит из горных пород, а последние — из минералов. Минералы же, их состав и свойства определяются типом и свойствами образующих их кристаллических решеток. В свою очередь прочность и устойчивость решеток определяется их энергией. Решетки, отмечал Ферсман, выделившие при своем образовании много энергии, значительно прочнее решеток, которые при образовании выделяют на 1 моль вещества всего несколько десятков килокалорий.

Но решетки большинства минералов сложены ионами. Значит, заключал Ферсман, энергия решетки определяется энергией составляющих ее ионов. Иными словами, каждый ион, входящий в структуру решетки как строительная единица вносит определенный пай энергии. Ферсман назвал этот пай *энергетическим коэффициентом* (энергетической константой), или сокращенно ЭК.

Для ионов с размерами 0,8—1,2 Å

$$\text{ЭК} = W^2/(2r),$$

где W — валентность иона; r — его радиус. Пай энергии, отнесенный на одну валентную связь, Ферсман назвал ВЭК:

$$\text{ВЭК} = \text{ЭК}/W = W/(2r).$$

Значение ВЭКа, характеризующее энергетически единицу валентности данного иона, соответствует половине ионного потенциала Картледжа.* ЭК можно выразить в электронвольтах, килокалориях и другим образом. В первом случае ЭК следует умножить на 11,3, во втором — на 256,1 и т. д.

Вычисленные Ферсманом ЭКи оказались близкими по значениям к экспериментальным (ЭК^1), и вычисленным из уравнения Капустинского (ЭК^2).** Для малых значений W величину $W^2/(2r)$ Ферсман назвал ЭК^3 . Таким образом, ЭК^1 , ЭК^2 и ЭК^3 характеризуют лишь ионы с радиусами от 0,8 до 1,2 Å. Значения ЭКов для ионов, размер которых меньше 0,8 Å или больше

* Потенциал Картледжа $\pi = W/r$ — важная геохимическая характеристика атома. Он характеризует способность к образованию прочных ионных комплексов. По Ферсману, увеличение π ведет к понижению рН раствора. По значению π катионы делятся на:

1) сильные металлы ($\pi = 0,5 \div 2$). Их соли имеют в растворе нейтральную реакцию; гидраты окислов не осаждаются щелочами, растворимы в воде. Осаждение таких катионов (Cs^+ , Rb^+ , Na^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+}) возможно лишь при очень больших рН;

2) слабые металлы ($\pi = 2 \div 4$). В растворах имеют слабую реакцию; гидраты окислов осаждаются щелочами; значение рН минимально. Сюда относятся Mg^{2+} , TR^{3+} , Ce^{4+} , Th^{4+} ;

3) гидроамфотеры ($\pi = 4 \div 7$). Они сильно гидролизуются. Щелочи не вызывают осаждения гидрата, а растворяют его. Таковы Zr^{4+} , Al^{3+} , Be^{2+} , Ti^{4+} .

** А. Ф. Капустинский (1906—1960) для бинарных соединений A_mB_n на единицу числа атомов энергию решетки выразил формулой

$$\frac{U}{n} = 256,1 \frac{W_a W_b}{r_a + r_b},$$

где U — энергия решетки, ккал; коэффициент 256,1 представляет собой произведение $(1/1,76)kNe^2/r$; 1/1,76 — коэффициент, переводящий любую решетку в тип NaCl; n — число атомов в молекуле $\text{A} + \text{B}$; W — валентность катиона и аниона, r — радиусы ионов; N — число Авогадро, kNe^2/r — квадрат заряда 1 моль электронов, при $r=1$ равный 329,7 ккал.

В 1949 г. Капустинский уточнил формулу:

$$U = 287,2 \frac{\sum_1^n W_k W_a}{R_k + R_a} \left(1 - \frac{0,345}{R_k + R_a} \right).$$

В таком виде она не требует знания структуры решеток, кроме числа структурных единиц \sum_1^n , и потому, казалось бы, пригодна для оценки неизвестных структур. Однако В. С. Урусов [1965 г.] показал ограниченность применения понятий энергии кристаллической решетки при наличии существенно ковалентных связей и влиянии дальнедействующих составляющих энергии связи.

ТАБЛИЦА 9.2
ЭКи ионов некоторых элементов

W = 1				W = 2				W = 4, 5, 6, 7			
Ион	ЭК	Ион	ЭК	Ион	ЭК	Ион	ЭК	Ион	ЭК	Ион	ЭК
[He— 0		K 0,36		Te 0,95		Cd 2,00		Th ^{IV} 6,80		Ir ^{IV} 8,93	
Rn]		F 0,37		Se 1,10		Hg 2,10					
I 0,18		Tl 0,42		S 1,15		Cu 2,10		U ^{IV} 7,00		Rh ^{IV} 9,10	
Br 0,22		Na 0,45		Ba 1,35		Fe 2,12		Hf ^{IV} 7,81		Mn ^{IV} 9,10	
Cl 0,25		Li 0,55		Sr 1,53		Co 2,13		Zr ^{IV} 7,85		Ge ^{IV} 10,53	
Cs 0,30		Ag 0,60		O 1,55		Mg 2,15		Sn ^{IV} 7,90		C ^{IV} 12,20	
H 0,32		Au 0,65		Pb 1,65		Ni 2,18		Pb ^{IV} 7,95		Ta ^V 13,60	
Rb 0,33		Cu 0,70		Ca 1,75		Zn 2,20		Ti ^{IV} 8,40		Nb ^V 13,60	
		Hg 0,93		Mn 1,95		Be 2,65		Mo ^{IV} 8,50		P ^V 14,00	
								Si ^{IV} 8,60		V ^V 16,45	
								Re ^{IV} 8,90		W ^{VI} 19,35	
								Os ^{IV} 8,90		N ^V 19,75	
										S ^{VI} 21,90	
										Re ^{VII} 28,10	

1,2 А, вычислялись по формуле $ЭК^5 = 0,38 W^2 + 0,15 W^2 / (2r)$.

Значения ЭКов для ионов наиболее распространенных элементов приведены в табл. 9.2.

Полученным значениям ЭКов и вычисленным по ним значениям энергии решеток Ферсман придавал исключительное значение. Для примера здесь приводятся значения энергий кристаллических решеток U некоторых бинарных соединений [Ферсман А. Е., 1958], ккал/моль:

CaF ₂	— 624,7	TiO ₂ (рутил)	— 3134
NaCl	— 183,6	SnO ₂	— 2980
KCl	— 162,0	ZnS	— 796,8
Al ₂ O ₃	— 4063	PbS	— 678,1
SiO ₂	— 3593		

Зная энергетические свойства каждого атома и иона, утверждал Ферсман, можно предсказать не только стадию процесса, когда он будет выпадать, но и наметить тип кристаллов, характерный для высоких или низких температур. Величины ЭКов отвечают, таким образом, и последовательности выпадения из растворов кристаллических решеток, и их свойствам. Кристаллические решетки с большой энергией более труднорастворимы, механически и термически более прочны, чем решетки, составленные из ионов с небольшими ЭКами.

«...Ионы малых эквов будут встречаться в решетках конечных процессов кристаллизации наиболее подвижных систем, и наоборот, ионы больших эквов будут выпадать в решетках

более ранних, чисто магматических кристаллизаций» [Ферсман А. Е., 1940, с. 34]. И далее [с. 25]: «Уже сейчас мы должны уяснить себе, что в основном, на девяносто процентов, крупнейшие процессы образования минералов и их скоплений связаны с понижением температуры (магмы, флюида, раствора), с переходом в новую фазовую систему меньшей подвижности и меньших запасов энергии... Таким образом, главным и наиболее важным фактором, с которым нам придется в дальнейшем считаться, является понижение температуры» (разрядка моя. — В. Б.).

Ниже, при рассмотрении конкретных геохимических процессов мы увидим, как ошибался Ферсман, абсолютизируя значение температурного фактора и роль имманентно присущих атомам и ионам постоянных энергетических свойств. Как уже отмечалось выше, свойства атомов теснейшим образом связаны со свойствами среды, в которой они находятся. Поэтому один и тот же атом проявляет себя в разных термодинамических условиях по-разному.

Развивая свою геоэнергетическую идею, Ферсман был убежден, что и все природные парагенезисы представляют собой результат проявления энергетических свойств индивидуальных ионов. На этой основе им была выдвинута теория *парагена*.*

Математическое выражение парагена имеет вид

$$P = Kxyz\alpha\gamma k \left[\frac{aW \cdot bW_1 \cdot cW_2}{ar + br + cr} \right],$$

где P — параген; K и k — коэффициенты; x — степень четности, валентности, координационного числа и симметрии; y — тип соединения (ионная, атомная, молекулярная решетка); z — степень электролитической диссоциации в растворе; α — поправка на поляризацию ионов, зависящая от N , W , Z ; γ — поправка на средний кларк данного элемента; a , b , c — число ионов каждого типа; W — валентность иона; r — радиусы ионов.

Нетрудно заметить, что и здесь главной составляющей остается энергетическая характеристика входящих в данное соединение ионов, выраженная через их потенциалы Картледжа.

Значения парагена, рассчитанные на один атом, составляют [Ферсман А. Е., 1955, с. 399]:

Молибденит — 3,9	Халькопирит — 2,4
Касситерит — 3,7	Сфалерит — 1,7
Вольфрамит — 3,5	Кальцит — 1,5
Арсенопирит — 3,3	Галенит — 1,4
Пирит — 2,9	Флюорит — 0,9
Шеелит — 2,0	Барит и кино- варь — 0,7

* Параген, по Ферсману, «условная величина, характерная для каждого иона или их сочетаний, определяющая относительное время его выпадения в кристаллических решетках в условиях геохимических процессов земной коры» [Ферсман А. Е., 1958, с. 751].

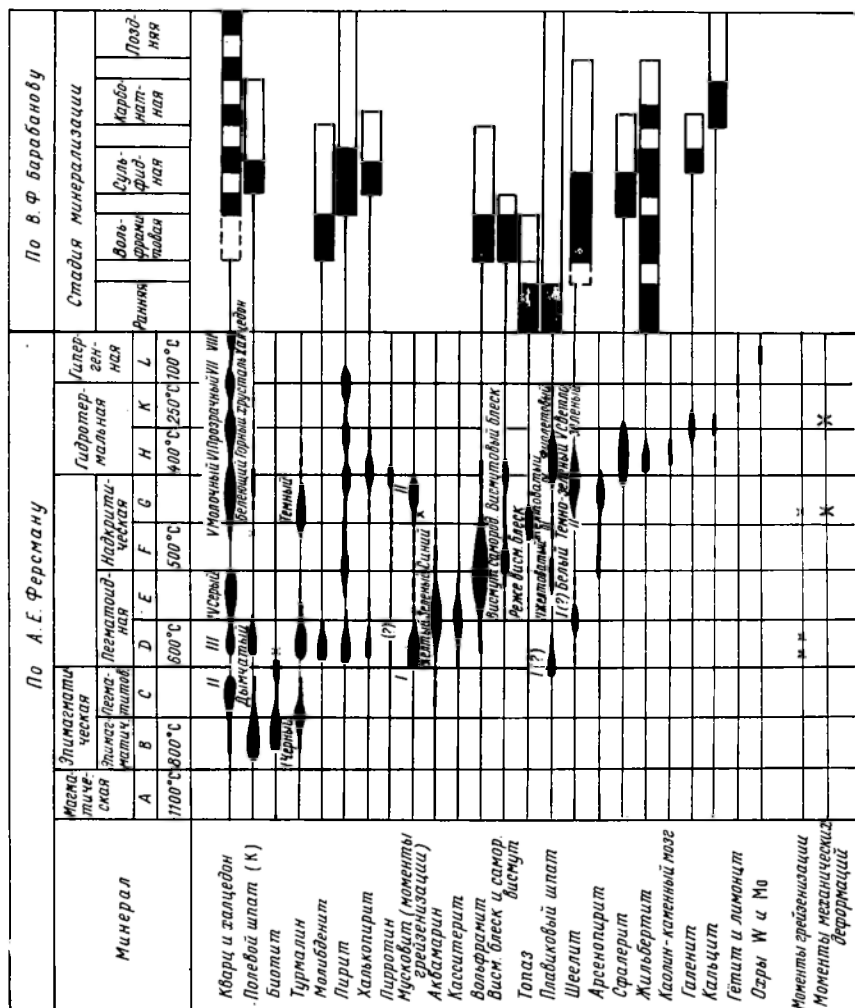
Приведенные цифры, конечно, настораживают минералога и геохимика. В самом деле. Рудные и породообразующие минералы бывают «высоко-» и «низкотемпературными». На вольфрамовых месторождениях порядок следования вольфрамит — шеелит может быть прямым и обратным. И дело здесь, конечно, не в значении «парагена», а в наличии осадителя WO_3 — железа или кальция [Барабанов В. Ф., 1961, 1975]. Что же касается пирита, сфалерита, халькопирита, кальцита и флюорита, то образование их происходит в диапазоне от грейзенизации до осадкообразования.

Таким образом, ни ЭКи, ни ВЭКи, ни парагены не выражают однозначно естественную (природную) последовательность минералообразования. В основе ее, как мы увидим ниже, лежат закономерности протекания физико-химических процессов в конкретных термодинамических условиях окружающей среды. Поэтому только термодинамический анализ позволяет описать поведение системы при изменении внешней среды, предвидеть возможность протекания тех или иных процессов, определить условия их протекания.

Проф. В. В. Доливо-Добровольский [1968 г.], критикуя одну из позднейших попыток рассчитать последовательность кристаллизации силикатов на основе их энергетических показателей, писал: «Следует напомнить, что начиная с известных построений А. Е. Ферсмана рядом исследователей неоднократно предпринимались попытки объяснить последовательность кристаллизации минералов, исходя из величин тех или иных их энергетических характеристик. В качестве таких характеристик предлагались различным образом рассчитываемая энергия кристаллической решетки, потенциалы ионизации и другие величины (например, параген А. Е. Ферсмана). Принципиальная неудовлетворительность всех таких попыток, при их кажущемся разнообразии, определяется тем, что в их основу молчаливо кладется совершенно ошибочное предположение, что последовательность выделения минералов в том или ином процессе целиком определяется внутренними энергетическими свойствами этих минералов, которые могут быть отражены некоторым соответствующим образом рассчитанным числом. При этом как бы забывается, что в процессе минералообразования кроме самих минералов участвует и минералообразующая среда..., состав которой не в меньшей степени, нежели энергетические свойства минералов, определяют собой порядок выделения последних» [с. 509]. К аналогичным выводам пришел Т. Г. Петров [1977 г.].

Теория парагена и вера в его универсальный характер привели Ферсмана к идее выразить природные минеральные парагенезисы через так называемые *геохимические диаграммы*.*

* Описание их дано в работе В. Ф. Барабанова [1977].



9.2. Последовательность кристаллизации главных минералов в кварцевых вольфрамитовых жилах Забайкалья.

Геохимическая диаграмма Ферсмана для вольфрамитовых месторождений Забайкалья оказалась несостоятельной. Сопоставление ее с данными детального минералогического исследования этих месторождений [Барабанов В. Ф., 1961, 1975, 1977], схематично изображенное на фиг. 9.2, показывает многочисленные и принципиальные расхождения между идеей ферсмановского парагенеза и реальной картиной последовательности минералообразования. И все же, критикуя Ферсмана, мы должны высоко оценить его попытки описать геохимические процессы.

Обобщая энергетические характеристики атомов и связанные с ними или обусловленные ими свойства ионов, Ферсман дал следующую сводку причин и факторов, определяющих концентрацию и рассеяние химических элементов. Концентрации элементов, по его мнению, способствуют: 1) средние (скорее, высокие) значения ЭКов, 2) высокие температуры плавления и кипения, 3) средние значения валентности и особенно четные (2 и отчасти 4), 4) средние, скорее низкие, значения радиусов атомов и ионов, 5) средний потенциал ионизации, 6) четность атомных номеров, групп, атомной массы, изотопов, координационного числа, 7) трудная растворимость соединений и их большая твердость, 8) большая плотность.

Элементами, способными к концентрации («элементами протокристаллизации»), Ферсман считал Ti, Zr, O, S, Mg, Ca, Fe^{2+} , Co, Ni, Mn^{2+} , Al, V, Cr, Fe^{3+} .

К рассеянию элементов, по Ферсману, приводят:

1) неспособность давать соединения. Таковы He, Ne, Ar, Kr, Xe;

2) низкие температуры плавления и кипения, вследствие чего такие элементы легко переходят в газообразное состояние и рассеиваются;

3) низкие потенциалы ионизации, вследствие чего ионы легко переходят в возбужденное, т. е. подвижное состояние;

4) низкая и преимущественно нечетная валентность (1 или 3);

5) крайние значения (очень большие или очень маленькие) радиусов ионов и атомов. В первом случае образуются легко-растворимые или сильногидратирующиеся соединения, во втором — летучие, так называемые замкнутые решетки;

6) нечетность атомных номеров, групп, атомных масс, координационных чисел, валентности;

7) очень высокие атомные или удельные объемы;

8) особая близость по свойствам к элементу большей распространенности (Hf и Zr);

9) большая растворимость главных солей и соединений данного элемента;

10) сильная поляризация ионов в решетках, ведущая к понижению температуры плавления и теплоты диссоциации.

К числу таких рассеянных элементов Ферсман относил: H, He, Li, Be, B, C, N, F, Ne, Na, Cl, Ar, K, Sc, V, Mn, Ga, As, Br, Kr, Rb, Y, Nb, Mo, Ag, In, I, Xe, Cs, TR, Re, Au, Tl, Pb, Bi, Po, Rb, Ra, As, Th, Pa, U.

Таковы, по Ферсману, результаты и следствия уменьшения природной системой свободной энергии и связанного с этим в необратимых процессах увеличения энтропии.

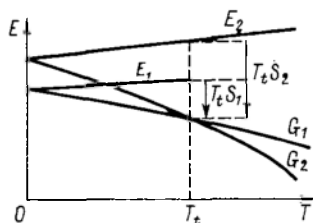
Но, как отмечал еще В. И. Лебедев [1957 г.], геоэнергетическая теория «не нашла широкого применения, на которое можно было рассчитывать... Причиной этому является ее несовершенство, на что указывал и сам А. Е. Ферсман».

В чем же состоит несовершенство геоэнергетической теории Ферсмана? В чем ошибался этот выдающийся ученый-геохимик? Структура ионных соединений, конечно, определяется геометрическим типом решетки (координацией атомов) и электростатическим балансом, т. е. стабильностью структуры в целом. Однако состояние ионов в структуре и их энергия не остаются неизменными во времени. Структуры и ионных и иных соединений, находясь в твердом состоянии, эволюционируют, непрерывно приспособляясь к изменяющимся условиям среды окружения. Поэтому энергия решетки любого соединения не является неизменной, а отражает в каждый данный момент энергетическое состояние составляющих структуру атомов, ионов, молекул и соответствие структуры соединения в целом термодинамическим условиям, в которых эта структура находится. Энергетическое состояние атомов, ионов, молекул в решетке минералов определяется ныне методами ИКС, ЭПР, ЯГР и др., степень же упорядоченности структуры, т. е. соответствие структуры условиям, в которых она находится, — методами рентгеноструктурного анализа, ИКС, ЯГР и др.

ЭНЕРГИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ. В. И. Вернадский [1891 г.] почти сто лет назад предвидел, что полиморфизм — общее свойство материи, что «каждому химическому соединению присущи несколько кристаллических форм в зависимости от температуры».

М. Бюргер [Burger M., 1948 г.] показал, что при данных условиях каждая полиморфная модификация характеризуется определенной (минимальной) свободной энергией. Поэтому при двух значениях внутренней энергии E_1 и E_2 (фиг. 9.3) полиморфная модификация, устойчивая при низкой температуре (модификация с E_1), становится неустойчивой при высокой температуре, а модификация с высокой E_2 , неустойчивая при низких температурах, становится устойчивой при температурах высоких.

На фиг. 9.3 точка T_i показывает температуру полиморфного превращения вещества. В этом месте значения свободных энергий фаз G_1 и G_2 равны между собой.



9.3. Соотношение энергии и температур полиморфных модификаций [Burger M., 1948 г.].

Из приведенного примера, казалось бы, следует, что из нескольких полиморфных модификаций при данной температуре устойчива всегда какая-то одна, вполне определенная, отвечающая минимуму свободной энергии. Термодинамически это так, однако в природных условиях это правило не всегда соблюдается.

Бюргер [Burger M., 1961] показал, что на полиморфные превращения очень сильно влияют примеси. Так, чистый AgI кристаллизуется подобно сфалериту в решетке типа ZnS. Но уже 10 % примеси AgBr вызывают его кристаллизацию в решетке типа NaCl. Чистый карбонат кальция дает структуру тригонального кальцита, небольшая примесь Sr заставляет кристаллизоваться его в форме ромбического арагонита. Чистый кремнезем кристаллизуется в форме низкотемпературных тригональных кристаллов β -кварца; при более высоких температурах, как известно, устойчивы кристобалит и тридимит. Они обычно содержат примеси Na и K. По-видимому, эти примеси необходимы данным структурам. Гексагональный тридимит по параметрам решетки близок к нефелину, в котором крупные полости благоприятствуют размещению крупных ионов Na и K.

В целом, если вспомнить, в сколь широких пределах меняются составы природных минералов, можно представить себе значение примесей в полиморфных превращениях. Многие полиморфные превращения соответствуют чрезвычайно широко распространенным в природе явлениям упорядочения — разупорядочения. Разупорядочение структуры можно вызвать постепенным нагреванием до состояния предельно возможного беспорядка, после чего поглощение энергии системой становится обычным. Упорядочение структуры происходит при охлаждении и протекает самопроизвольно. При ощутимых влияниях давлений устойчивость полиморфных модификаций можно оценить значениями свободной энергии Гиббса.

Возрастание внутренней энергии системы в этом случае при нагревании компенсируется уменьшением энтропии и объема:

$$\Delta E - T\Delta S + p\Delta V = 0,$$

ибо, как было показано выше, в точке полиморфного перехода $G_1 = G_2$, т. е. $G_1 - G_2 = 0$. А так как $G = E - TS + pV$, то $E_2 - E_1 - T(S_2 - S_1) + p(V_2 - V_1) = 0$, что и показывает уравнение.

Процессы упорядочения в породообразующих минералах (полевых шпатах, пироксенах, амфиболах, слюдах и др.),

ТАБЛИЦА 9.3

Полиморфные модификации некоторых минералов и их свойства
[Файф У., 1967 г.]

Минерал	Плотность, г/см ³	Симметрия	Координация атомов
Кальцит	2,71	Триг.	C ^{III} , Ca ^{VI}
Арагонит	2,94	Ромб.	C ^{III} , Ca ^{IX}
β-кварц	2,654	Триг.	Si ^{IV}
Кристобалит	2,35	Куб.	Si ^{IV}
Тридимит	2,27	Гексаг.	Si ^{IV}
Козсит	3,01	Мон.	Si ^{IV}
Стишовит	4,28	Тетраг.	Si ^{VI}
Кианит	3,6	Трикл.	Al ^{VI} , Al ^{VI} , Si ^{IV}
Андалузит	3,15	Ромб.	Al ^{VI} , Al ^V , Si ^{IV}
Силлиманит	3,25	Ромб.	Al ^{VI} , Al ^{IV} , Si ^{IV}
Графит	2,25	Гексаг.	C ^{III}
Алмаз	3,51	Куб.	C ^{IV}

по-видимому, представляют собой мощный, постоянно действующий энергетический фактор.* Общеизвестно, что, например, полевые шпаты, составляющие около 2/3 массы земной коры, находятся в состоянии разной степени упорядоченности, отражающей геологическую историю породы, частью которой они являются. Естественно предположить, что переход максимально неупорядоченных калиевых полевых шпатов (санидина, ортоклаза) в максимально упорядоченное состояние (микроклин) представляет собой геоэнергетический процесс, сопровождающийся высвобождением огромных количеств энергии. Естественно также и то, что невозможно найти в природе двух полевых шпатов, степень упорядоченности которых была бы совершенно одинаковой. Отсюда следует, что и энергию кристаллических решеток этих и им подобных минералов невозможно оценить достаточно точно без учета степени упорядоченности их структуры. Как мы видели выше, Ферсман этого обстоятельства в своем геоэнергетическом анализе природных процессов не учитывал, и это накладывает серьезные ограничения на геоэнергетический анализ процессов в подходе Ферсмана.

В табл. 9.3 приведены примеры полиморфных превращений четырех минеральных веществ (CaCO₃, SiO₂, Al₂SiO₅ и C) и характерных свойств каждой из модификаций.

* См. также гл. 8 этой книги.

Внутренние источники энергии геохимических процессов этим, конечно, не исчерпываются. Время от времени выдвигаются и обсуждаются и другие виды ее. Так, например, возможными факторами, влияющими на теплоту земной коры, называют энергию гидратации [Cate R. B., 1963 г.], энергию образования молекул воды из оксигрупп ОН [Лебедев В. И., 1948 г.] и др. Но какова бы ни была роль этих процессов в энергетике Земли, они все могут быть отнесены к категории электронных переходов в атомах и выше были подробно рассмотрены на примере геоэнергетической концепции А. Е. Ферсмана.

ВНЕШНИЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ

ЭНЕРГИЯ СОЛНЦА. Как уже указывалось в гл. 7, Солнце — молодая звезда, в недрах которой происходят сложные и многообразные ядерные реакции. На земную поверхность от Солнца поступает электромагнитное излучение с длинами волн более 3000 Å. Видимая часть спектра 4—10 тыс. Å отвечает максимуму энергии Солнца. Она генерируется его фотосферой и вместе с более длинноволновой частью излучения достигает поверхности Земли.

Освещенность какой-либо поверхности E , как известно, равна отношению светового потока $d\Phi$ к поверхности dS :

$$E = d\Phi/dS.$$

Если принять Солнце в качестве точечного источника света, то освещенность сферической поверхности Земли, находящейся от Солнца на расстоянии r , будет

$$E = I \cos \alpha / r^2.$$

где I — сила света; α — угол, образованный направлением солнечного луча и нормалью к поверхности Земли. Из приведенной зависимости следует, что освещенность Земли в одно и то же время колеблется на разных широтах от максимальной до нулевой. В среднем 1 см² освещенной земной поверхности ежеминутно получает 2 кал солнечного тепла. Общая же энергия, которую получает освещенная Солнцем половина Земли, W равна

$$W = (1/2) \cdot 4\pi r^2 \cdot 2 \text{ кал} \cdot 4,19 \cdot 10^7 \text{ эрг} = 2 \cdot 10^{26} \text{ эрг/мин},$$

где $(1/2) \cdot 4\pi r^2$ — половина поверхности Земли; $4,19 \cdot 10^7$ эрг — коэффициент, переводящий калории в эрги. Энергии $2 \cdot 10^{26}$ эрг соответствует потеря 250 кг массы Солнца в минуту. Отсюда можно оценить всю массу, которую теряет Солнце ежеминутно. Земля находится от Солнца на расстоянии 149 млн. км. На таком расстоянии освещенная половина Земли составляет примерно $4,5 \cdot 10^{-10}$ от всей сферы, образованной радиусом 149 млн. км. Поэтому общая масса вещества, которая «сгорает» на Солнце в минуту, составляет 250 кг: $(4,5 \cdot 10^{-10}) = 55 \cdot 10^7$ т.

При таком «расходе» солнечного вещества его должно хватить на

$$\frac{2 \cdot 10^{27} \text{ т (масса Солнца)}}{55 \cdot 10^7 \text{ т (расход в минуту)}} = 4 \cdot 10^{18} \text{ мин,}$$

т. е. более чем на 10 млрд. веков.

Расчеты показывают, что на 1 км² земной поверхности за 6 мес среднего земного «лета» выпадающая солнечная энергия равноценна энергии, освобождающейся при сжигании 100 тыс. т условного топлива. В Армении, например, где 260—270 ясных дней в году, 1 м² поверхности в течение 1 ч получает более 800 Вт энергии. Эти давно известные факты давали основание некоторым исследователям предполагать, что солнечная энергия, кроме накопления в виде ископаемых каустобиолитов (угли, нефть, горючие сланцы), аккумулировалась также и кристаллическим веществом Земли. Наиболее разработанная гипотеза такого рода принадлежит В. И. Лебедеву [1953, 1957 г.].

Лебедев [1957 г., с. 321—322] пишет: «Сущность представления о возможности поглощения солнечной энергии кристаллическим веществом, которое можно назвать гипотезой, сводится к следующему.

В минералах, слагающих основу магматических и глубоко метаморфических пород, сложных по составу, Al находится преимущественно в тетраэдрическом окружении, а в минералах, слагающих основу пород гипергенного происхождения, по составу более простых и простых, Al находится преимущественно в октаэдрическом окружении. Обращая внимание на то, что межатомные расстояния Al—O в тетраэдрическом окружении равны около 1,7 Å, а в октаэдрическом около 1,9 Å, легко рассчитать (используя элементарную формулу энергии решетки А. Ф. Капустинского...), что в случае образования тетраэдрического окружения должно выделяться энергии больше. Кроме того, в тетраэдрическом окружении связь существенно ковалентная и энергетически более выгодная...

Из только что сказанного следует: разложение сложных минералов и прежде всего алюмосиликатов, характеризующихся тетраэдрическим окружением алюминия и силикатов, характеризующихся изолированными [SiO₄]⁴⁻-тетраэдрами или кремнеземистыми цепочками, в зоне гипергенеза на более простые с переходом алюминия в октаэдрическое окружение и образованием кремнеземистых листов, вязей, должно сопровождаться поглощением энергии. Образование же сложных соединений из простых в недрах земной коры, наоборот, должно сопровождаться освобождением энергии. Величина этого эффекта... для алюмосиликатов может быть оценена примерно в 45—65 ккал в расчете на грамм-атом алюминия».

Гипотеза Лебедева была поддержана Н. В. Беловым, Л. В. Пустоваловым, В. М. Синицыным и др. Однако она подверглась и острой, уничтожающей критике [Коржинский Д. С., 1955; Дмитриев А. Н., 1963]. Так, Коржин-

ский писал: «Основная идея рассматриваемой гипотезы заключается в том, что энергия атомов алюминия может рассматриваться как нечто самодевулюющее, в основном определяемое координацией, в силу чего изменение координации алюминия обязательно должно сопровождаться выделением или поглощением определенного (в первом приближении) количества энергии; эта весьма наглядная и доходчивая идея является вместе с тем крайне наивной и безусловно ошибочной. В действительности энергетический эффект реакций, сопровождаемых переходом алюминия из шестерной координации в четверную, определяется рядом условий (величиной химических потенциалов других компонентов, температурой, давлением и характером исходных и образующихся минералов и растворов), в зависимости от которых эффект может быть значительным или незначительным, положительным или отрицательным. Самый факт изменения координации алюминия при реакции не дает никаких указаний на величину или знак энергетического эффекта» [с. 54].

Коржинский далее поясняет: «В термодинамике парциальная энергия, приходящаяся на грамм-атом элемента, называется его химическим потенциалом μ . Равенство химического потенциала в отдельности для каждого из компонентов во всех частях системы является необходимым и достаточным условием химического равновесия... В среде с высоким химическим потенциалом калия или натрия глинозем входит в состав полевых шпатов, так как в них химический потенциал глинозема ниже, чем в силикатах алюминия, не содержащих сильных оснований (каолин, дистен и другие). Под воздействием растворов, в которых концентрация, а следовательно, и химический потенциал щелочных металлов последовательно понижаются, станет понижаться химический потенциал оснований и в полевых шпатах (в силу выщелачивания первоначально неопределимо малых количеств оснований), благодаря чему химический потенциал глинозема станет в них повышаться. При достаточно низкой концентрации оснований в растворах химический потенциал глинозема в полевых шпатах возрастет настолько, что станет превышать химический потенциал глинозема в глинистых минералах. С этого момента станет возможным превращение полевых шпатов в глинистые минералы, с переходом алюминия из четверной координации в шестерную, причем этот переход в данном случае будет сопровождаться уменьшением, а не повышением парциальной энергии (химического потенциала) алюминия» [Там же, с. 53—54]. И дальше: «Самая реакция каолинизации вызывается в этом случае низкой концентрацией оснований в растворе и должна идти самопроизвольно, с выделением, а не поглощением химической энергии, хотя, быть может, и с поглощением тепла окружающей среды.

Несостоятельность гипотезы о монотропности, необратимости реакций с переходом алюминия из шестерной координации в четверную видна и из того, что при природных процессах внутри земной коры — метаморфических, магматических, послемагматических — эти реакции идут одинаково легко как в прямом, так и в обратном направлении. При процессах прогрессивного метаморфизма (температура возрастает) преимущественно идут реакции образования полевых шпатов за счет силикатов алюминия (глинистых минералов, слюд, дистена, андалузита и т. д.). Наоборот, при регрессивном метаморфизме и послемагматических процессах (температура понижается) в громадных масштабах происходит замещение полевых шпатов слюдами, особенно мусковитом и серицитом, эпидотом-цойзитом, а при некоторых процессах гидротермального выщелачивания — также каолином, диаспором, пирофиллитом и другими, т. е. минералами с шестерной или преимущественно шестерной координацией алюминия... Поскольку многие из этих реакций вызываются понижением температуры, они в основном должны сопровождаться выделением также и тепловой энергии» [Там же, с. 55—56].

А. Н. Дмитриев [1963], проведя общий физический анализ способов аккумуляции солнечной радиации кристаллическим веществом Земли, также показал, что эффективность прямого усваивания и хранения лучистой энергии Солнца кристалличе-

ским веществом Земли практически очень мала и не может влиять на активную жизнь земной коры.

Выше было отмечено, что земной поверхности достигает примерно лишь 10^{-9} часть той энергии, которая излучается Солнцем. Одной из причин столь резкого ослабления солнечной радиации является поглощение ее атмосферой Земли. В связи с этим практическое использование солнечной энергии во много раз целесообразнее производить за пределами атмосферы, в космосе.

Летчик-космонавт К. П. Феоктистов [1980 г.] пишет: «Учитывая ограниченность топливных ресурсов на Земле, все более обостряющуюся проблему загрязнения атмосферы со стороны теплоэнергостанций... представляется целесообразным исследовать возможность получения электроэнергии с помощью солнечных орбитальных электростанций мощностью в несколько миллионов киловатт». Феоктистов полагает, что к 2050 г. орбитальные станции могли бы давать в общей сложности 1 млрд. кВт электроэнергии, т. е. столько же, сколько дают все наземные электростанции в наши дни.

Реализация заманчивой перспективы, которую нарисовал Феоктистов, по-видимому, повлечет за собой немало новых сложных проблем. Одна из таковых — состояние земной атмосферы. «Если предположить, что такая программа [строительство орбитальных электростанций мощностью 1 млрд. кВт.— В. Б.] займет 25—50 лет, то придется осуществить 10 000—20 000 запусков [транспортных кораблей.— В. Б.] в год» [Феоктистов К. П., 1980 г., с. 62]. Что же произойдет в самой атмосфере при таком интенсивном воздействии на нее только ради улавливания солнечной энергии? Выдержит ли она столь сильное «давление жизни?»

ЭНЕРГИЯ КОСМИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ. Космическое излучение представляет собой поток атомных ядер высокой энергии, главным образом протонов и α -частиц, падающих на Землю из космоса и образующих в атмосфере вторичное излучение, состоящее из всех известных в настоящее время элементарных частиц. Многие из последних (позитроны, пионы, мюоны, К-мезоны, гипероны) были обнаружены впервые именно среди космического излучения. На высотах от 20 км и ниже космическое излучение практически полностью носит вторичный характер. Космические лучи (космическое излучение) впервые открыты В. Гессом в 1912 г. по производимой ими ионизации молекул воздуха. В познание состава, свойств и происхождения космического излучения внесли огромный вклад советские ученые Д. В. Скобельцын, С. Н. Вернов, В. И. Векслер, В. Л. Гинзбург, С. И. Сыроватский, Г. Б. Жданов, И. С. Шкловский, американский физик Р. Э. Милликен, английский физик П. М. Блэкетт, французский физик П. В. Ожэ и многие другие.

Подавляющая часть первичного космического излучения поступает на Землю из галактического пространства. Его называют галактическим космическим излучением. Небольшую часть составляет солнечное космическое излучение. Для отдельных частиц, обладающих максимальной энергией (более 10^{17} эВ) допускается внегалактическое (метегалактическое) происхождение.

Космическое излучение обладает огромной энергией составляющих его частиц. Для большинства из них она превышает энергию солнечного космического излучения (10^9 эВ) и в максимальном случае, у метегалактического излучения, достигает 10^{21} эВ. Так как современные ускорители позволяют сообщать частицам энергии до 10^{12} эВ, космическое излучение по сей день остается единственным источником частиц, обладающих в миллиард раз большими энергиями, чем те, что могут быть получены в лабораторных условиях.

Состав галактического космического излучения с энергиями более $2,5 \cdot 10^9$ эВ таков, %: протоны — 92, α -частицы — 7; Σ Li, Be, B — 0,1—0,15, Σ C, N, O, F — 0,5, Σ Ne, Na, Mg, Al, Si, P — 0,1—0,15, Σ S, Cl, Ar, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn — 0,04, Fe — 0,025, Zn и более тяжелые, вплоть до U — 0,0000n.

Ядра Li, Be, B, дефицитные в Солнечной системе, по-видимому, представляют собой «осколки» более тяжелых ($Z \geq 20$) ядер, разогнанных в межзвездном пространстве и разбившихся при столкновениях с ядрами атомов межзвездного вещества.

Состав солнечного космического излучения близок к составу солнечной атмосферы. В отличие от галактического излучения в нем отсутствуют ядра Li, Be, B и более тяжелые.

Поток первичного космического излучения, летящий к Земле из Галактики, изотропен. На границе атмосферы у полюсов Земли он составляет примерно 1 частицу на $1 \text{ см}^2 \cdot \text{с}$. Магнитное поле Земли сильно отклоняет излучение, и на экваторе на уровне моря лишь 10 % его достигает поверхности. При одной и той же энергии частиц минимальное отклонение частиц происходит вблизи магнитных полюсов и максимальное — на экваторе. Отрицательно заряженные частицы отклоняются к западу, положительные — к востоку. Это так называемый восточно-западный эффект.

Приток энергии, поставляемый ныне космическим излучением на Землю, составляет всего лишь 0,01 эрг на $1 \text{ см}^2 \cdot \text{с}$, и это примерно соответствует энергии видимого света звезд. От Солнца же Земля получает энергию, в 10^{20} раз большую. Однако всплески солнечного космического излучения при хромосферных вспышках на Солнце могут в сотни раз превысить потоки галактического космического излучения. И это уже представляет реальную опасность, например, для космонавтов.

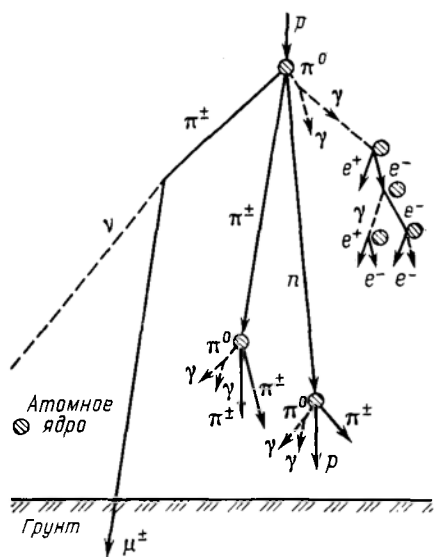
Не исключено, что в далеком геологическом прошлом Земли такие всплески космического излучения, приходившие к нам

из космоса, вызывали глубокие изменения в структуре органической жизни планеты, смену одних форм жизни другими. Таковы, например, загадочные явления неожиданного вымирания в среднем кембрии археоциат и появления им на смену трилобитов; вымирание в позднем силуре трилобитов и граптолитов и вместе с этим появление первых рыб; полное вымирание в позднем девоне трилобитов и расцвет гониатитов; угасание в поздней перми амфибий и пришедший им на смену расцвет рептилий и другие события.

Космическое излучение из-за огромной энергии обладает исключительно высокой проникающей силой. Вместе с тем, взаимодействуя с ядрами атомов земной атмосферы и прежде всего с ядрами атомов N и O, оно вызывает образование нестабильных частиц (π -мезонов, K-мезонов, гиперонов и др.). Последние, распадаясь, дают ливни вторичного космического излучения в атмосфере. На фиг. 9.4 показана схема одного из таких процессов.

Так как толщина земной атмосферы примерно в 15 раз превышает длину пробега нуклона высокой энергии, лавины или ливни и каскады вторичного космического излучения образуются до тех пор, пока энергия вызвавшей лавину активной частицы не снизится примерно до 10^9 эВ. Ниже этого значения множественная генерация частиц сменяется процессами упругого рассеяния энергии между частицами. В конечном итоге взаимодействий образуются электроны, нейтрино, гамма-кванты, фотоны. Последние два вида частиц составляют так называемые ливни затухания.

Вторичное космическое излучение составляют три главные компоненты: 1) электронно-фотонная (мягкая), 2) ядерно-активная и 3) мюонная (проникающая). Измеряя интенсивность мюонной компоненты в различных подземных выработках и сравнивая ее с известными кривыми поглощения космического излучения в воде или в породе, можно обнаруживать или уточнять положение рудных залежей, пород разного состава, измерять нагрузку на грунт тех или иных сооружений и решать



9.4. Схема ядерно-каскадного процесса в атмосфере [Жданов Г. Б., 1973].

другие поисково-разведочные и инженерно-геологические задачи. Таковым оказалось практическое применение результатов изучения космического излучения.

Основным источником первичного космического излучения в настоящее время считаются взрывы сверхновых звезд, сопровождающиеся, как уже отмечалось, гигантскими выделениями энергии. Прямым доказательством этого предположения явились радиоастрономические наблюдения, показавшие направленность потоков космического излучения от Крабовидной туманности и других, более далеких туманностей, возникающих при взрывах сверхновых.

«Если учесть среднюю частоту взрывов сверхновых в Галактике вообще (1 раз в 30—50 лет) и полное энергосодержание в каждом взрыве (10^{51} — 10^{52} эрг, или 10^{63} — 10^{64} эВ) и предположить, что $\sim 1\%$ этой энергии тратится на ускорение заряженных частиц, то можно объяснить как среднюю плотность энергии космических лучей (~ 1 эВ/см³), так и отсутствие заметных колебаний потока космических лучей» [Жданов Г. Б., 1973, с. 243].

Глава 10

ГЕОХИМИЯ ЛИТОСФЕРЫ

Все породы, которые мы видим сегодня, когда-то были осадками.

Т. Барт, 1962

Литосферой называют верхнюю твердую оболочку Земли, состоящую из земной коры и слоя верхней мантии (субстрата), подстилающего земную кору. Нижняя граница литосферы проводится над *астеносферой*, т. е. на глубинах около 100 км под континентами и около 50 км под дном океана.

В 1815 г. английский минералог В. Филлипс впервые подсчитал распределение 10 элементов в земных минералах.

Д. И. Менделеев первый отметил, что вещество земной коры сложено в основном легкими элементами, по Fe включительно, а элементы, следующие в периодической системе за Fe, в сумме составляют лишь доли процента. Менделеев [1895 г.] писал: «Становится очевидным, что наибольшим распространением в природе пользуются элементы лишь малого атомного веса...»

Проф. Г. Оддо в свою очередь заметил, что элементы, имеющие четную атомную массу, сильно преобладают на Земле над нечетными. Они образуют 86,5 % общей массы земной коры. Проф. В. Гаркинс показал, что в метеоритах это отклонение еще выше и составляет: в металлических метеоритах — 92,22, а в каменных — 97,69 %. Эти эмпирические наблюдения в геохимии получили наименование *правила Оддо—Гаркинса*.

Правило Оддо—Гаркинса проявляется и в составе двух главнейших магм Земли. Если не считать четного Si и нечетного Al, которые одинаково важны для обеих магм, то оказывается, что для кислой магмы характерны по преимуществу элементы нечетные, а для основной — четные. Кислая магма богата ${}^1\text{H}$, ${}^3\text{Li}$, ${}^5\text{B}$, ${}^9\text{F}$, ${}^{11}\text{Na}$, ${}^{17}\text{Cl}$, ${}^{19}\text{K}$, основная — ${}^{12}\text{Mg}$, ${}^{20}\text{Ca}$, ${}^{22}\text{Ti}$, ${}^{24}\text{Cr}$, ${}^{26}\text{Fe}$, ${}^{28}\text{Ni}$ [Левинсон-Лессинг Ф. Ю., 1935 г.].

СОСТАВ ЗЕМНОЙ КОРЫ

Земная кора сложена магматическими, осадочными и образовавшимися за счет тех и других метаморфическими породами. Соотношение исходных магматических и осадочных пород, по Кларку, 95:5. Осадочные породы, в свою очередь, состоят из, %: сланцев — 4, песчаников — 0,75, известняков — 0,25. Если принять массу изверженных пород за 100 %, то важ-

ТАБЛИЦА 10.1

Относительная распространенность важнейших изверженных пород
(подсчеты И. Фогта из данных Р. Дэли) [Goldschmidt W. M., 1954],
масс. %

Породы	Распространенность	
	от	до
Граниты	50	60
Кварцевые монцитониты и гранодиориты	10	9
Кварцевые диориты и диориты	8	6
Габбро	18	15
Анортозиты	4	3
Пироксениты и перидотиты	0,5	0,25
Нордмаркиты и пуласкиты	1	1
Щелочно-известковые сиениты	3	2
Монцитониты	4	3
Нефелиновые сиениты	1	0,5
Эссекситы и др.	0,5	0,25
Сумма	100,0	100,0

нейшие их представители распределяются, как показано в табл. 10.1.

Р. Дэли подсчитал также, что 95 % всех интрузивных пород составляют граниты и гранодиориты, а 98 % всех экструзивных пород — базальты и пироксеновые андезиты. Более поздние исследования показали, что в земной коре широко распространены и кислые экструзивы — риолиты и дациты.

Средний химический состав главнейших изверженных пород земной коры приведен в табл. 10.2, а для пород СССР — в табл. 10.3. Среднее содержание главных химических элементов в магматических породах СССР показано в табл. 10.4.

Табл. 10.2 обнаруживает одну из основных закономерностей распределения петрогенных окислов в изверженных породах земной коры: при постепенном увеличении кремнекислотности пород от дунитов к гранитам содержание одних окислов (Na_2O , K_2O , Al_2O_3) возрастает, других (MgO , MnO) — последовательно снижается, третьих (CaO , FeO , Fe_2O_3 , TiO_2) — вначале растет, достигает максимума в средних или основных породах и затем снижается. И только P_2O_5 сохраняет в подавляющем числе пород примерно равное содержание. Ниже мы увидим, какое важное значение эта закономерность имеет для объяснения концентрации рассеянных элементов в определенных минералах пород.

ТАБЛИЦА 10.2

Средний химический состав наиболее характерных изверженных пород
(по [Daly R. A., 1933 г.]— 2, 4, 6, 9, 12, 13 и [Nockolds S. R., 1954]—
3, 5, 7, 8, 10, 11, 14), масс. %

Окисел	Дуниты (10 ан.)	Перидотиты	Горнблен- диты (11 ан.)	Оливино- вый базальт	Габбро (41 ан.)	Толенти- вый базальт	Андезит
1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	40,49	43,54	42,80	47,90	48,24	50,83	54,20
TiO ₂	0,02	0,81	1,62	1,65	0,97	2,03	1,31
Al ₂ O ₃	0,86	3,99	10,55	11,84	17,88	14,07	17,17
Fe ₂ O ₃	2,84	2,51	6,62	2,32	3,16	2,88	3,48
FeO	5,54	9,84	9,16	9,80	5,95	9,06	5,49
MnO	0,16	0,21	0,24	0,15	0,13	0,18	0,15
MgO	46,32	34,02	12,48	14,07	7,51	6,34	4,36
CaO	0,70	3,46	11,67	9,29	10,99	10,42	7,92
Na ₂ O	0,10	0,56	1,89	1,66	2,55	2,23	3,67
K ₂ O	0,04	0,25	1,00	0,54	0,89	0,82	1,11
H ₂ O	2,88	0,76	1,73	0,59	1,45	0,91	0,86
P ₂ O ₅	0,05	0,05	0,24	0,19	0,28	0,23	0,28

Продолжение табл. 10.2

Окисел	Диорит (70 ан.)	Кварце- вый диорит	Грано- диорит	Гранодиорит (40 ан.)	Граниты всех перио- дов (546 ан.)	Нефелино- вые снениты
1	9	10	11	12	13	14
SiO ₂	56,77	66,15	66,88	65,01	70,18	55,38
TiO ₂	0,84	0,62	0,57	0,57	0,39	0,66
Al ₂ O ₃	16,67	15,56	15,66	15,94	14,47	21,30
Fe ₂ O ₃	3,16	1,36	1,33	1,74	1,57	2,42
FeO	4,40	3,42	2,59	2,65	1,78	2,00
MnO	0,13	0,08	0,07	0,07	0,12	0,19
MgO	4,17	1,94	1,57	1,91	0,88	0,57
CaO	6,74	4,65	3,56	4,42	1,99	1,98
Na ₂ O	3,39	3,90	3,84	3,70	3,48	8,84
K ₂ O	2,12	1,42	3,07	2,75	4,11	5,34
H ₂ O	1,36	0,69	0,65	1,04	0,84	0,96
P ₂ O ₅	0,25	0,21	0,21	0,20	0,19	0,19

Ф. У. Кларк в 1924 г. для 700 изверженных пород устано-
вил их средний минеральный состав:

Полевые шпаты	59,5
Пироксены и амфиболы	16,8
Кварц	12,0
Биотит	3,8
Сфен, рутил, ильменит	1,5
Апатит	0,6
Пирит, кальцит, хлорит, турмалин и др.	5,8
Сумма	100,0

и средний химический состав (табл. 10.6).

ТАБЛИЦА 10.3

Средние химические составы главнейших типов магматических горных пород СССР (суммы приведены к 100)
[Соловьев С. П., 1969 г.], масс. %

Окисел	Гранит (слюдяной)	Аляскит	Гранодиорит	Диорит (кварцевый)	Диорит
SiO ₂	71,84	74,46	64,45	61,90	56,22
TiO ₂	0,27	0,14	0,53	0,63	0,73
Al ₂ O ₃	14,59	13,83	15,78	16,81	17,16
Fe ₂ O ₃	1,13	0,79	1,74	2,23	2,88
FeO	1,33	0,73	2,68	2,99	4,92
MnO	0,04	0,05	0,13	0,09	0,15
MgO	0,63	0,41	1,89	2,55	3,60
CaO	1,67	1,18	3,86	5,22	7,05
Na ₂ O	3,35	3,60	4,36	3,59	3,66
K ₂ O	4,22	4,09	3,02	2,28	1,64
H ₂ O	0,80	0,66	1,31	1,47	1,73
P ₂ O ₅	0,13	0,06	0,25	0,24	0,26
Сумма	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Число анализов	426	46	151	89	92

Продолжение табл. 10.3

Окисел	Габбро	Перидотит (лерцолит)	Дунит	Сиенит (щелочной)	Сиенит (нефелино- вый)
SiO ₂	49,14	43,25	38,50	60,41	55,59
TiO ₂	1,03	0,21	0,15	0,49	0,50
Al ₂ O ₃	16,77	3,49	0,89	18,01	21,67
Fe ₂ O ₃	3,31	4,74	5,04	2,80	2,17
FeO	6,26	4,37	4,38	1,89	2,27
MnO	0,24	0,15	0,17	0,17	0,15
MgO	6,70	36,02	43,35	0,89	0,58
CaO	11,19	3,75	0,48	2,40	1,96
Na ₂ O	2,44	0,30	0,25	5,42	8,18
K ₂ O	0,85	0,18	0,05	6,22	5,43
H ₂ O	1,83	3,54	6,74	1,08	1,33
P ₂ O ₅	0,24	—	—	0,22	0,17
Сумма	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Число анализов	146	28	28	52	82

Средний химический состав изверженных пород был также рассчитан на миалы — теоретические компоненты, определяющие состав важнейших порообразующих минералов (табл. 10.5). Несмотря на условность выделенных миалов,

ТАБЛИЦА 10.4

Среднее содержание главных химических элементов в магматических
горных породах СССР [Соловьев С. П., 1969 г.]

Элемент	Масс. %	% числа атомов	Окисел	Масс. %
O	47,72	60,78	SiO ₂	63,65
Si	29,74	21,60	TiO ₂	0,54
Al	7,66	5,79	Al ₂ O ₃	14,47
H*	0,16	3,27	Fe ₂ O ₃	2,18
Na	2,60	2,31	FeO	3,19
Mg	2,23	1,87	MnO	0,07
Ca	3,06	1,50	MgO	3,70
Fe	4,04	1,47	CaO	4,28
K	2,36	1,23	Na ₂ O	3,51
Ti**	0,33	0,14	K ₂ O	2,84
P**	0,04	0,02	H ₂ O	1,47
Mn**	0,06	0,02	P ₂ O ₅	0,10
Сумма	100,0	100,0	Сумма	100,0

* Имеется в виду Н, который входит в Н₂O, устанавливаемую анализами в горной породе.

** Включен условно.

средний химический состав изверженных пород, вычисленный Кларком, близок к действительному.

Учитывая значение изверженных пород в сложении земной коры, средний состав их, рассчитанный из данных хорошо выполненных 5159 анализов 700 пород коллекции американского

ТАБЛИЦА 10.5

Средний химический состав изверженных пород в миналах,
масс. %

Минал	По Фогту, 1931	По Кларку и Вашингтону, 1924
KAlSi ₃ O ₈	21,6	18,8
NaAlSi ₃ O ₈	29,2	33,0
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	16,2	15,7
SiO ₂	17,6	9,0
CaSiO ₃	2,0	3,3
MgSiO ₃	6,1	8,8
FeSiO ₃	3,7	5,4
MnSiO ₃	—	0,2
FeTiO ₃	1,0	2,0
Fe ₂ O ₃	2,2	3,1
Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	0,4	0,7
Сумма	100,0	100,0

ТАБЛИЦА 10.6

Химический состав земной коры, масс. %

Окисел	По Кларку и Вашинг- тону, 1924	По Фогту, 1931	По Гольд- шмидту, 1954	По Полдер- ваарту, 1955	По Ронову и Ярошев- скому, 1971
SiO ₂	59,12	64,88	59,19	55,2	57,60
TiO ₂	1,05	0,57	0,79	1,6	0,84
Al ₂ O ₃	15,34	15,56	15,82	15,30	15,30
Fe ₂ O ₃	3,08	2,15	6,99	2,8	2,53
FeO	3,80	2,48		5,8	4,27
MnO	0,12	—		0,2	0,16
MgO	3,49	2,45	3,30	5,2	3,88
CaO	5,08	4,31	3,07	8,8	6,99
Na ₂ O	3,84	3,47	2,05	2,9	2,88
K ₂ O	3,13	3,65	3,93	1,9	2,34
P ₂ O ₅	0,30	0,17	0,22	0,3	0,22
H ₂ O	1,15	—	3,02	—	1,37
CO ₂	0,10	—	—	—	1,40
S	0,05	—	—	—	0,04
Cl	—	—	—	—	0,05
C	—	—	—	—	0,14
Сумма	99,52	99,69	98,38	100,0	100,01

петрографа Вашингтона, Кларк и Вашингтон приняли как «средний состав земной коры» табл. 10.6 Этот «средний состав» имел недостатки. Кларк и Вашингтон основывались на анализах, неравномерно охватывающих разные континенты. Анализы, конечно, не отражали действительных объемов и масс анализированных пород, ибо распределялись по разным породам случайно, не статистически. Поскольку же средний состав изверженных пород Земли оказался близким к составу сланцев, Гольдшмидт [1954 г.] использовал 77 анализов ледниковых глин, развитых в Южной Норвегии и образовавшихся путем истирания огромной массы коренных пород, полагая, что среднее из этих данных более точно выразит истинный состав кристаллических пород. Данные Гольдшмидта (табл. 10.6) оказались довольно близкими к результатам расчетов Кларка и Вашингтона. Но и те, и другие в целом отражают лишь состав континентальной земной коры.

В сборнике под редакцией А. Полдерваарта [Poldervaart A., 1955] опубликованы данные о породах из глубоких океанических областей, из континентальных щитов, из молодых складчатых поясов и из континентальных платформ и их склонов. В анализе учтены для каждой области средний состав пород и число их важнейших типов. Результаты этих определений приведены в табл. 10.6. Они безусловно более полно отражают

средний состав земной коры и в том числе учитывают существенно базальтовый характер пород морского ложа.

А. Б. Ронов и А. А. Ярошевский [1957 г.] к этой проблеме подошли особенно тщательно. Они измерили площади распространения и объемы земной коры различных геотектонических зон. Подсчитали общий объем и соотношения различных типов осадочных пород континентов и осадков океанов. Выяснили соотношения различных типов магматических и метаморфических пород щитов и кристаллического фундамента. И предполагая состав «базальтового» слоя континентальной коры, они подсчитали объемы, средние мощности, массы и средние химические составы осадочной, «гранитной» и «базальтовой» оболочек континентального, субконтинентального и океанического типов земной коры, а также коры в целом.

В 1971 г. эти исследователи с учетом новейших достижений опубликовали данные нового расчета среднего химического состава земной коры. Принимая соотношения континентального (64 %), субконтинентального (15 %) и океанического (21 %) типов земной коры и допуская, что в пределах континентов «гранитный» и «базальтовый» слои имеют равную мощность, Ронов и Ярошевский пришли к заключению, что средний состав земной коры соответствует смеси «гранита» и «базальта» в соотношении 2:3. С глубиной от осадочной оболочки к базальтовому слою отмечается увеличение содержания Fe, Mg, Al_2O_3 , уменьшение H_2O и отношений K_2O/Na_2O ,

ТАБЛИЦА 10.7
Сопоставление химических составов сланцев и земной коры, масс. %

Окисел	Состав сланцев. среднее из 78 ан. (по Ранкама и Сахама)	Состав земной коры (по Ронову и Ярошевскому)
SiO_2	58,38	57,60
Al_2O_3	15,47	15,30
FeO^*	6,57	4,27+2,53 = 6,80
MgO	2,45	3,88
CaO	3,12	6,99
Na_2O	1,31	2,88
K_2O	3,25	2,34
H_2O	5,02	1,37
CO_2	2,64	1,40
C	0,81	0,14
Сумма	99,02	98,70

* Все Fe переведено в FeO .

CaO/MgO и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$. Состав земной коры по Ронову и Ярошевскому приведен в табл. 10.6.

Данные табл. 10.6, отражая подход исследователей к отбору материала и его представительность, вместе с тем для большинства окислов поразительно близко совпадают между собой. Это свидетельство о том, что все они близки к истинным значениям состава земной коры. Интересно отметить, что последний очень близок к среднему составу сланцев. На это обстоятельство обращали внимание Гольдшмидт, Ранкама и Сахама, Вернадский, Щербаков и многие другие. В табл. 10.7 дано сравнение состава земной коры по Ронову и Ярошевскому и среднего состава 78 определений сланцев по Ранкама и Сахама [Rankama K., Sahama Th. G., 1952 г.]. Из этого сравнения близость сланцев к составу смеси 2 ч. «гранита»+3 ч. «базальта» довольно наглядна, а наблюдающиеся различия могут быть объяснены особенностями образования сланцев как осадочных пород.

В связи с этим уместно привести слова одного из крупнейших современных геохимиков, норвежского петролога Т. Ф. Барта [1962, с. 298—299]: «В земной коре очень мало «ювенильного» материала. Породы видоизменялись плутонизмом, метаморфизмом, метасоматизмом, они были по крайней мере часто переплавлены и находились в форме магм и лав, но когда-то в прошлом они образовались из осадков».

Из табл. 10.6 следуют важные выводы:

- 1) земная кора сложена в основном 8 элементами: O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K;
- 2) на долю остальных 84 элементов приходится менее 1 % массы земной коры;
- 3) среди главнейших по распространенности элементов особая роль в земной коре принадлежит O.

ТАБЛИЦА 10.8

Объемы, занимаемые ионами в породообразующих минералах (по Ранкама и Сахама, 1952), %

Ион	Радиус иона, Å	Занимаемый объем, % в структуре					
		ортоклаза	альбита	анортита	кварца	диопсида	мусковита
O^{2-}	1,32	87,1	93,3	91,6	98,7	88,6	89,9
K+	1,33	11,1	—	—	—	—	7,6
Na+	0,98	—	4,8	—	—	—	—
Ca^{2+}	0,99	—	—	5,9	—	7,6	—
Si^{4+}	0,42	0,9	0,9	0,6	1,3	0,8	0,6
Mg^{2+}	0,66	—	—	—	—	3,0	—
Al^{3+}	0,51	0,9	1,0	1,9	—	—	1,9
Сумма		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Особая роль О состоит в том, что атомы его составляют 47 % массы земной коры и почти 90 % объема важнейших породообразующих минералов (табл. 10.8).

В связи с этим Гольдшмидт имел все основания назвать земную кору *оксисферой*. Биосфера, в наши дни охватившая всю гидросферу и верхнюю часть литосферы, всегда черпала неограниченные ресурсы О именно из этих твердой и жидкой оксисфер Земли. Ниже будет показано, что, например, кислородная атмосфера, без которой немыслима высокоорганизованная жизнь на Земле, по существу является производной этих оксисфер.

Распространенность редких и рассеянных элементов в земной коре определялась многими исследователями, в первую очередь Ф. У. Кларком, В. М. Гольдшмидтом, В. И. Вернадским, А. Е. Ферсманом, С. Р. Тейлором, А. П. Виноградовым, Л. Г. Аренсом, К. Г. Ведеполем. Используя новейшие методы анализа (нейтронно-активационный, атомно-адсорбционный, люминесцентный, электроннопарамагнитного резонанса, микрозондового анализа и др.), из результатов многочисленных точных анализов минералов, пород и их смесей, а также из сопоставления распространенности отдельных пар элементов (например, Rb:K, Hf:Zr, Re:Mo, Cd:Zn) удалось определить содержание в земной коре почти всех элементов периодической системы. Эти цифры по предложению Ферсмана получили название *кларков* в честь Ф. У. Кларка, впервые, как уже говорилось, достаточно полно и точно оценившего химический состав земной коры.

В качестве геохимических стандартов сперва были взяты гранит G-1 из местечка Уэстерли в штате Род-Айленд (северовосток США) и диабаз W-1 из местечка Сентервилл в штате Виргиния (на востоке США). Содержание редких и рассеянных элементов в смеси этих пород (1:1) было определено различными методами в лучших лабораториях мира. Сводку этих данных привел Тейлор [Taylor S. R., 1964]. Значения кларков для отдельных элементов постоянно уточняются. Естественно, что это сказывается на значениях распространенности всех других элементов, ибо их общая сумма всегда должна быть равна 100 %. Общая распространенность элементов в земной коре такова, г/т:

0,001—0,01	Re, Os, Ir, Ru, Rh, Te, Pt, He, Au, Pd
0,01—0,1	Ar, Se, Ag, Hg
0,1—1,0	Cd, Bi, In, Tu, I, Sb, Lu
1,0—10,0	Eu, Dy, Ho, Er, Yb, Hf, Ta, W, Tl, U, Ge, As, Br, Mo, Sn, Cs, Pr, Sm, Be
10,0—100,0	Pb, Th, Y, Nb, La, Ce, Nd, Li, B, N, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga
100,0—1000,0	C, F, P, S, Cl, Rb, Sr, Zr, Ba
1000,0—10 000,0	Mn, Ti
>10 000,0	O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K

Среднее содержание редких элементов в главных типах пород
[Виноградов А. П., 1962], масс. %

Элемент	Породы					2 ч. кислых пород + 1 ч. основных пород
	ультра- основные	основные	средние	кислые	осадочные	
Li	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
Be	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$
Sc	$5 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	10^{-3}
V	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-3}$
Ga	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
Ge	10^{-4}	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Se	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Rb	$2 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Sr	10^{-3}	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
Y	—	$2 \cdot 10^{-3}$	—	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
Zr	$3 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
Nb	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Ru	—	—	—	—	—	—
Rh	—	—	—	—	—	—
Pd	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	—	10^{-6}	—	$1,3 \cdot 10^{-6}$
Cd	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	—	10^{-5}	$3 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
In	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	—	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Te	10^{-7}	10^{-7}	10^{-7}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-7}
Cs	10^{-5}	10^{-4}	—	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$
La	—	$2,7 \cdot 10^{-3}$	—	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$
Ce	—	$4,5 \cdot 10^{-3}$	—	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
Pr	—	$4 \cdot 10^{-4}$	—	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$
Nd	—	$2 \cdot 10^{-3}$	—	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$
Pm	—	—	—	—	—	—
Sm	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	$9 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$
Eu	10^{-6}	10^{-4}	—	$1,5 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Gd	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	$9 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$
Tb	—	$8 \cdot 10^{-5}$	—	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
Dy	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-4}$	—	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Ho	—	10^{-4}	—	$2 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Er	—	$2 \cdot 10^{-4}$	—	$4 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
Tm	—	$2 \cdot 10^{-5}$	—	$3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
Yb	—	$2 \cdot 10^{-4}$	—	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
Lu	—	$6 \cdot 10^{-5}$	—	10^{-4}	$7 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$
Hf	10^{-5}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	$6 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}
Ta	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Re	—	$7,1 \cdot 10^{-8}$	—	$6,7 \cdot 10^{-8}$	—	$7 \cdot 10^{-8}$
Ir	—	—	—	$6,3 \cdot 10^{-7}$	—	—
Pt	$2 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}	—	—	—	—
Tl	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	10^{-4}
Th	$5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
U	$3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$

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

Δ 1 ∇ 2 Δ 3

10.1. Таблица периодичности коэффициентов концентрации элементов в изверженных породах.

Характерные значения условного коэффициента K_0 для элементов, накапливающихся преимущественно: 1—4 — в кислых, 8—10 — в основных породах; 5—7 — промежуточные значения. Предполагаемые значения K_0 : 1 — 1—4, 2 — 5—7, 3 — 8—10.

Под земной корой в данном случае Виноградов понимал смесь, состоящую из 2 ч. кислых пород и 1 ч. основных пород. Содержание же редких элементов в главных типах пород по Виноградову дано в табл. 10.9.

Оказывается, распространенность элементов в земной коре охватывает огромный диапазон значений. Можно все элементы разделить по их содержанию на несколько групп. Тогда возникает ряд неожиданных для наших повседневных представлений соотношений. Например, в земной коре Cu меньше Zr; Hg меньше TR; Pb меньше Ga; Ni в несколько раз меньше Rb; Sn в 30 раз меньше V, а Sc в 200 раз больше Ag.

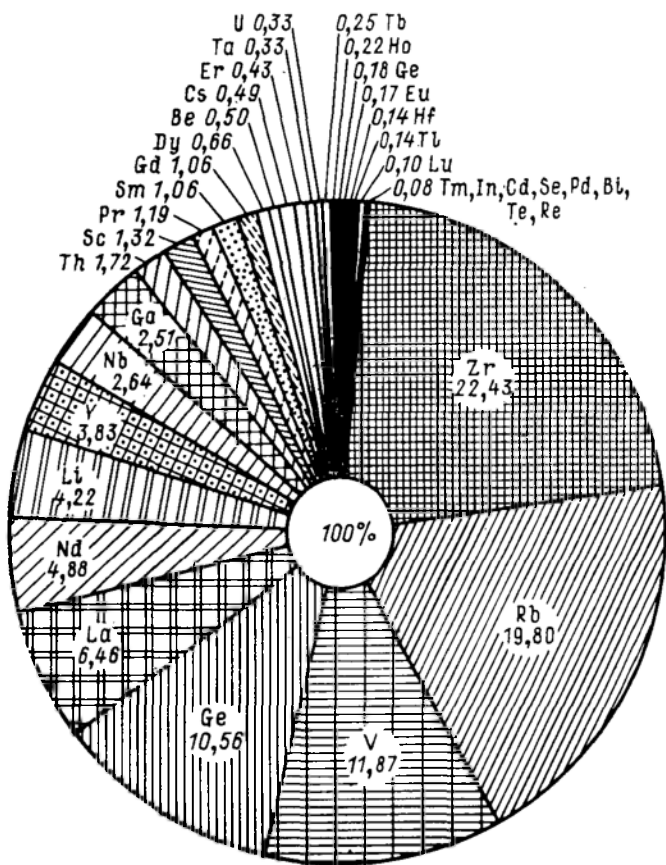
Анализ распространения элементов по типам пород показывает, в частности, следующее:

а) элементы в основных и кислых породах распространены примерно одинаково — Ga, Ge, Se, Te, Re, Sr, Nb, Cd, In, Hf;

б) в основных породах данного элемента больше, чем в кислых — Cr, Sc, Ni, V, Co, Pt;

в) в кислых породах содержание элемента заметно выше, чем в основных — Li, Be, Rb, TR, Ba, Tl, Th, U, Ta.

В. И. Рехарский [1964] обнаружил любопытную закономерность. Оказалось, что отношение содержания элемента в основных породах C_0 к содержанию элемента в кислых C_k представляет собой одну из периодических зависимостей, отражаемых менделеевской таблицей (фиг. 10.1). Эти отношения («коэффициенты концентраций»), кроме двух первых периодов, уменьшаются сверху вниз, а в периодах увеличиваются слева направо от I к VII группе и затем уменьшаются слева вниз направо и увеличиваются слева вверх направо. Рехарский полагает, что



10.2. Соотношение редких элементов в земной коре [Власов К. А., 1964 г.].

Общее содержание 0,125 масс. % принято за 100 %.

указанная закономерность позволяет судить о естественных ассоциациях элементов в породах, помогая оценить распределение в последних и таких элементов, кларки которых не определены или определены недостаточно точно.

Аналогичную закономерность периодической зависимости отношений средних содержаний элементов в базальтоидах к их средним содержаниям в каменных метеоритах (C_v/C_m), особенно четко выраженную по вертикальным группам менделеевской таблицы, обнаружил Ю. Г. Щербаков [1965, с. 451—452]: «Как известно, из расплава в первую очередь выделяются тугоплавкие соединения распространенных в нем элементов. Этот принцип, четко выраженный характером кривых отношений

ТАБЛИЦА 10.10

Минеральные кларки некоторых элементов-примесей [Иванов В. В.,
1969 г.], г/т

Минерал	In	Cd	Ge	Ga	Tl	Se	Te
Пирит	—	—	—	—	24	81	34
Сфалерит	49	2705	43	32	19	—	—
Халькопирит	12	89	—	—	—	86	37
Галенит	4	72	—	—	4,6	55	20
Молибденит	2	—	—	—	1	110	29
Касситерит	24	—	—	40	—	—	—
Вольфрамит	—	—	—	—	—	—	—

Продолжение табл. 10.10

Минерал	Re	Pt	Pd	Ta	Nb	Sc
Пирит	0,6	—	—	—	—	—
Сфалерит	—	—	—	—	—	—
Халькопирит	0,1	0,18	1,0	—	—	—
Галенит	—	—	—	—	—	—
Молибденит	114	—	—	—	—	—
Касситерит	—	—	—	1000	1400	90
Вольфрамит	—	—	—	95	3500	3

кларков базальтоидов (C_v) и дунитов (C_d) к кларкам каменных метеоритов (C_m), объясняет все уменьшающуюся роль четных и возрастающую роль нечетных элементов во все более поздних и кислых продуктах кристаллизации и является ведущим в процессах дифференциации вещества, связанных

ТАБЛИЦА 10.11

Кларки концентраций некоторых элементов
в промышленных месторождениях
[Baumann L., 1976 г.]

Элемент	Содержание металла в руде	Кларк концентраций
Al	30 %	3,7
Fe	25—30 %	5—6
Mn	35 %	350
Cr	30 %	1500
Ni	1,5 %	188
Zn	4 %	500
Cu	1 %	140
Sn	1 %	250
Pb	4 %	2500
Ag	500 г/т	5000
Au	5—10 г/т	1000—2000

с фракционированием при фазовых переходах». И дальше: «Однотипность кривых C_v/C_m и C_v/C_s свидетельствует о связи гранитов и сланцев цепочкой фазовых переходов, т. е. представляет яркое геохимическое доказательство происхождения подавляющей массы гранитоидов за счет плавления пород песчано-сланцевых формаций» [Там же, с. 452—453].

Все это подтверждает ранее высказанную мысль, что периодический закон Менделеева лежит в основе большинства, если не всех, закономерностей химии Земли и космоса.

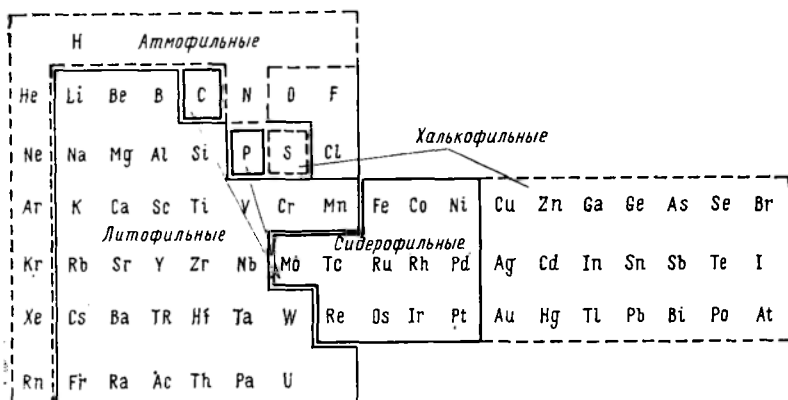
В. И. Вернадский назвал *рассеянными* те элементы, которые, находясь в земной коре в значительных количествах, не дают высоких концентраций. Так, например, огромные массы Rb рассеяны в полевых шпатах, Ga — в алюминиевых минералах, Re — в молибденитах, Cd — в сфалеритах, Ag — в галенитах, Sc — в силикатах, Li — в слюдах и т. д. В отличие от рассеянных *редкие* элементы в земной коре находятся в значительно меньшем количестве, хотя образуют свои собственные минералы, дающие рудные скопления. Соотношение редких элементов между собой показано на фиг. 10.2. Вернадский в связи с этим ввел понятие *кларка концентрации* элемента в минералах и месторождениях. Кларк Mn в земной коре составляет 0,1 %. Кларк концентрации Mn в родоните — 400, в псиломелане — 500, в пиролюзите — 632.

Таким образом, доступность того или иного элемента прежде всего определяется его способностью давать высокие кларки концентрации, т. е. образовывать минералы, скопления которых могут давать экономически выгодные для использования месторождения.

В. В. Иванов [1969 г.] дал генеральные оценки средних содержаний элементов-примесей в главных рудных минералах. Вычисленные из накопленного в мировой литературе аналитического материала, они показывают (табл. 10.10), какую огромную массу важных элементов-примесей несут в себе некоторые рудные минералы. В табл. 10.11 приведены кларки концентрации ряда элементов в промышленных месторождениях.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

В 1923 г. В. М. Гольдшмидт, положив в основу эмпирически давным-давно установленный металлургией факт распределения фаз в процессе доменной плавки руды на металлическую, сульфидную, силикатную и газовую составляющие, совместно с И. и В. Ноддаками систематически исследовал содержание различных элементов в этих фазах. При этом выяснилось, что все элементы довольно четко распределяются на близкие по свойствам к Fe (сидерофильные), к Cu (халькофильные), к элементам, образующим земные силикатные породы (лито-



10.3. Геохимические группы элементов по В. М. Гольдшмидту.

фильные) и к тем, что составляют земную атмосферу (атмофильные).

В последующие 30 лет Гольдшмидт совершенствовал свою классификацию, и в 1954 г. она получила вид, изображенный в табл. 10.12. В виде периодической таблицы она изображена на фиг. 10.3.

Над геохимическими классификациями элементов много и плодотворно трудились советские геохимики, среди которых необходимо отметить А. Е. Ферсмана [1933 г.], В. И. Вернадского [1934 г.] и А. Н. Заварицкого [1944 г.].

ТАБЛИЦА 10.12
Геохимическая классификация элементов по Гольдшмидту
[Goldschmidt V. M., 1954]

Сидерофильные (железорудные)	Халькофильные (сульфидные)		Литофильные (силикатные)	Атмофильные (газы)	Биогенные (организмы)
	в метеоритах	земные			
Fe, Ni, Co, P, (As), C, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, Ge, Sn, Mo, (W), (Nb), Ta, (Se), (Te)	S, Sc, (Te?), P, As, (Sb?), Cu, Ag, Zn, Cd, (Ti), V, Cr, Mn, Fe, (Ca)	S, Sc, Te, As, Sb, Bi, Ca, In, Tl, (Ge), (Sn), Pb, Zn, Cd, Hg, Cu, Ag, (Au), Ni, Pd, (Pt), Co, (Rh, Ir), Fe, Rh, (Os)	O, (S), (P?), (H), Si, Ti, Zr, Hf, Th, F, Cl, Br, I, (Sn), B, Al, (Ga), Se, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, (Fe), V, Cr, Ba, ((Ni)), ((Co)), Nb, Ta, W, U, ((C))	H, N, C, O, Cl, Br, I, He, Ne, Ar, Kr, Xe	C, H, O, N, P, S, Cl, I, (B), (Ca), Mg, K, Na), (V), Mn, Fe, Cu)

Благородные газы	H	Металлоиды обычного поля																																
	He	Li	Be	B	C	N	O	F																										
	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl																										
	Металлы																																	
	обычного поля																																	
	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br																
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I																	
Xe	Cs	Ba	TR	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	TL	Pb	Bi	Po	At																	
Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Нижнее кислое поле					Сульфидное поле																						

10.4. Геохимическая классификация элементов по А. Е. Ферсману [1955].

Геохимическая классификация элементов Ферсмана была построена на основе периодической системы Менделеева (фиг. 10.4). «В этом виде, — писал Ферсман, — таблица Менделеева очень удобна для самого широкого ее применения при анализе геохимических проблем...»

ТАБЛИЦА 10.13
Геохимическая классификация элементов по Вернадскому

Группа	Элементы	n	Масса в земной коре	
			%	г
Благородные газы	² He, ¹⁰ Ne, ¹⁸ Ar, ³⁶ Kr, ⁵⁴ Xe	5	5,44	10 ¹⁴
Благородные металлы	⁴⁴ Ru, ⁴⁵ Rh, ⁴⁶ Pd, ⁷⁶ Os, ⁷⁷ Ir, ⁷⁸ Pt, ⁷⁹ Au	7	7,61	10 ¹²
Циклические элементы	¹ H, (⁴ Be), ⁵ B, ⁶ C, ⁷ N, ⁸ O, ⁹ F, ¹¹ Na, ¹² Mg, ¹³ Al, ¹⁴ Si, ¹⁵ P, ¹⁶ S, ¹⁷ Cl, ¹⁹ K, ²⁰ Ca, ²² Ti, ²³ V, (²⁴ Cr), ²⁵ Mn, ²⁶ Fe, ²⁷ Co, (²⁸ Ni), ²⁹ Cu, ³⁰ Zn, (³² Ge), ³³ As, ³⁴ Se, ³⁶ Sr, (⁴⁰ Zr)?, ⁴² Mo, ⁴⁷ Ag, ⁴⁸ Cd, (⁵⁰ Sn), (⁵¹ Sb), (⁵² Te), ⁵⁶ Ba, (⁷² Hf), (⁷² W), (⁷⁵ Re), (⁸⁰ Hg), (⁸¹ Tl), (⁸² Pb), (⁸³ Bi)	44	47,82	2·10 ¹⁹
Рассеянные элементы	³ Li, ²¹ Sc, ³¹ Ga, ³⁵ Br, ³⁷ Rb, ³⁹ Y, (⁴¹ Nb), ⁴⁹ In, ⁵³ I, ⁵⁵ Cs, ⁷³ Ta	11	11,95	10 ¹⁶
Элементы радиоактивные	⁸⁴ Po, ⁸⁶ Rn, ⁸⁸ Ra, ⁸⁹ Ac, ⁹⁰ Th, ⁹¹ Pa, ⁹² U	7	7,61	10 ¹⁵
Элементы редких земель	⁵⁷ La, ⁵⁹ Ce, ⁵⁹ Pr, ⁶⁰ Nd, ⁶¹ Pm, ⁶² Sm, ⁶³ Eu, ⁶⁴ Gd, ⁶⁵ Tb, ⁶⁶ Dy, ⁶⁷ Ho, ⁶⁸ Er, ⁶⁹ Tm, ⁷⁰ Yb, ⁷¹ Lu	15	16,30	10 ¹⁶

	H																			
He	Li	Be	B C N O F						Элементы магматических эффузий											
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Металлоидные элементы												
Благородные газы	Ar	K	Ca	горных пород						Группа железа										
	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Металлические				As	Se	Br		
	Xe	Cs	Ba	Редкие элементы						Группа платины				элементы				Sb	Te	I
				TR	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		
	Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Радиоактивные элементы										Тяжелые галоиды		

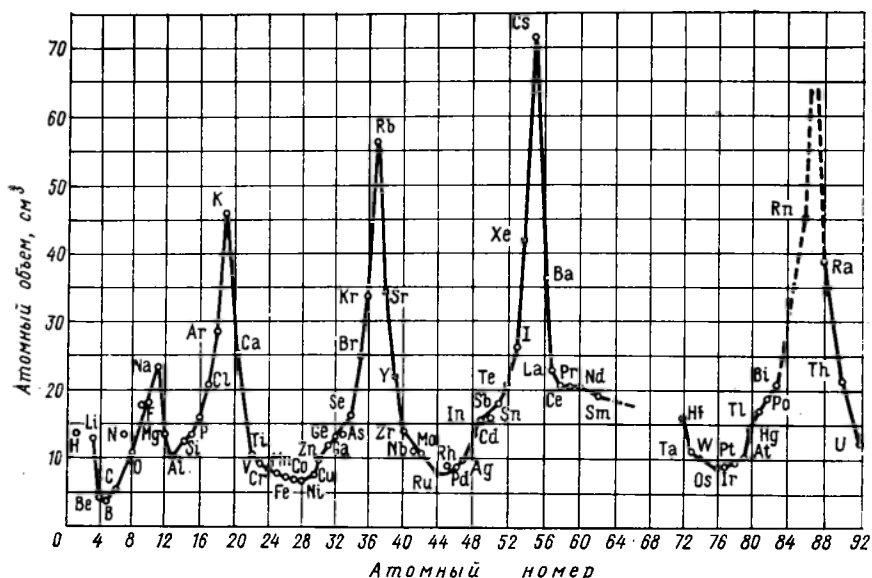
10.6. Геохимическая классификация элементов по А. Н. Заварицкому [1950].

В настоящее время геохимическая классификация элементов строится на следующих принципах.

Литофильные элементы — это элементы горных пород. На внешней оболочке их ионов находится 2 или 8 электронов. На кривой атомных объемов (фиг. 10.8) они располагаются на вершинах и нисходящих участках. Теплоты образования их окислов больше, чем у FeO ($\Delta H_f, 298^\circ = -263,68$ кДж/моль = $-63,20$ ккал/моль). А разность теплот — мера литофильности. Литофильные элементы трудно восстанавливаются до элементарного состояния. Обычно они связаны с О и составляют основную массу силикатов и алюмосиликатов. Встречаются также в виде окислов, фосфатов, сульфатов, боратов, карбонатов и галогенидов. Литофильные элементы преимущественно

Легкие металлы	He	Li	Be	B	C	N	O	F											
	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl											
	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V группа		Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
	Xe	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
	Радиоактивные элементы																		

10.7. Геохимическая классификация элементов по Г. Бергу [1933 г.].



10.8. Геохимическая таблица элементов, расположенных на кривой атомных объемов [Эльясевич М. А., Штейнман Р. Я., 1970 г.].

парамагнитны, имеют высокие отрицательные значения стандартных потенциалов*, В: $\text{Li/Li}^+ = -3,01$, $\text{K/K}^+ = -2,92$, $\text{Ca/Ca}^{2+} = -2,84$, $\text{Na/Na}^+ = -2,71$, $\text{Mg/Mg}^{2+} = -2,38$ и т. д.

В. В. Щербина [1971 г.] к числу литофильных относит 54 элемента: щелочные и щелочноземельные, В, Al, Sc, лантаноиды и актиноиды, С, Si, Ti, Zr, Hf, Р, V, Nb, Та, О, Cr, W, галогены, Мп, возможно Тс и At. На фиг. 10.9 (см. вкладку) литофильные элементы показаны цифрой 1.

Халькофильные элементы — это элементы сульфидных руд. На внешней оболочке их ионов располагается по 8 (S, Se, Te) или 18 (у остальных) электронов. Они располагаются на восходящих участках кривой атомных объемов (фиг. 10.8). Теплота их образования ниже, чем у FeO (для FeS_2 $\Delta H_{f, 298}^\circ = -177,40$, для HgS —58,16, PbS —94,28, Ag_2S —33,2 кДж/моль и т. д.). Они диамагнитны, имеют отрицательные значения стандартных потенциалов, но меньше, чем у литофильных элементов ($\text{Zn/Zn}^{2+} = -0,766$, $\text{Ni/Ni}^{2+} = -0,23$, $\text{Pb/Pb}^{2+} = -0,13$ В и т. д.). В природе встречаются в виде сульфидов, селенидов, теллуридов, а также в самородном состоянии (Cu, Ag, Hg, Pb, Zn, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Sn). Кроме названных к халькофильным эле-

* Стандартный потенциал — потенциал между стандартным металлическим электродом и стандартным водородным электродом. Имеет значения от $-3,01$ (Li/Li⁺) до $+1,4$ В (Au/Au³⁺).

ментам относятся Ca, Ge, Cd, In, Tl, Po — всего 18 элементов. На фиг. 10.9 халькофильные элементы показаны цифрой 2.

Сидерофильные — элементы с достраивающимися электронными *d*- и *f*-оболочками. Сюда относятся все элементы VIII группы периодической системы, а также Mo, Tc, Re и Au — всего 13 элементов. На фиг. 10.9 они показаны цифрой 3. Сидерофильные элементы занимают минимумы кривой атомных объемов. Часть окислов имеют теплоту образования, близкую к таковой FeO ($\Delta H_f, 298^\circ$ для NiO равно $-239,7$ кДж/моль), большинство же из них химически инертно и потому встречается в самородном состоянии.

Сидерофильные элементы ферромагнитны и парамагнитны. Электродные потенциалы отрицательны ($\text{Fe/Fe}^{2+} = -0,44$, $\text{Ni/Ni}^{2+} = -0,23$ В), у золота $\text{Au/Au}^{3+} = +1,4$ В. Обнаруживают специфическое сродство к As и S [PtAs_2 , FeAs_2 , NiAs_2 , $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S}$, MoS_2 , CoAsS и др.], а также к P, C, N. Почти все сидерофильные элементы, кроме того, встречаются в самородном состоянии.

Атмофильные элементы — элементы атмосферы. Большинство из них имеет атомы с заполненными электронными оболочками — это инертные газы He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, а также N и H. На кривой атомных объемов атмофильные элементы располагаются на восходящих ветвях. Преимущественно диамагнитны. Вследствие высоких потенциалов ионизации с трудом вступают в соединения с другими элементами и потому в природе находятся (кроме H) главным образом в элементарном (самородном) состоянии. На рис. 10.9 атмофильные элементы объединены с литофильными.

Биофильные элементы будут рассмотрены в гл. 21.

ГЕОХИМИЯ МАГМАТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Магму мы рассматриваем как раствор.

Ф. Ю. Левинсон-Лессинг, 1935

При кристаллизации магм выпадение твердых фаз (минералов) определяется *законом действующих масс* и *растворимостью компонентов*. Поэтому в магме, богатой Mg и Fe, порядок кристаллизации соответствует последовательной смене оливин — ромбический пироксен — моноклинный пироксен — амфибол — биотит — мусковит — кварц. В магме, богатой щелочами и алюмосиликатными компонентами, полевые шпаты и фельдшпатоиды выделяются раньше темноцветных минералов (пироксенов, амфиболов, слюд), что соответствует так называемому *агпатному* ходу кристаллизации. Наконец, в сильно пересыщенных кремнеземом магмах первым нередко выделяется кварц (например, в кварцевых порфирах).

Эволюция магмы в целом определяется, по современным представлениям, сочетанием кристаллизационной дифференциации, магматической дифференциации, контаминации и ассимиляции. Последние в конечном счете приводят к образованию гибридных магм и пород.

На основании того, что нам известно об излившихся магмах — лавах, принято считать, что магма — это глубинный, огненно-жидкий, силикатный или существенно силикатный раствор-расплав многих химических компонентов, насыщенный газовыми и легколетучими веществами.

Магма — динамичная, непрерывно развивающаяся природная система. У магмы постоянно изменяются все ее важнейшие характеристики — температура и давление, состав, местоположение. В результате колебаний температуры и давления изменяется растворимость составляющих магму компонентов, и магма в одних условиях что-то поглощает (растворяет), в других — выделяет или отщепляет. Изменению состава особенно способствует подвижность магмы. Перемещаясь в различных горизонтах земной коры, пересекая различные по составу вмещающие породы, магма активно взаимодействует с ними, ассимилирует их вещество и нередко существенно меняет свой состав, резко обогащаясь этим новым веществом и приобретая характерную рудную специализацию. Такова, возможно, природа уникальных апатитовых месторождений Хибин, резко

обогащенных Мп гранитоидов Прибайкалья, медно-никелевых месторождений Кольского полуострова и др.

В каком состоянии находится вещество в магме? По этому вопросу высказывались различные точки зрения. Остановимся на самых важных и принципиальных.

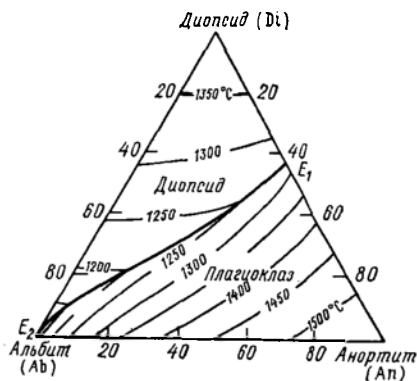
Еще в 1898 г. выдающийся русский петрограф Ф. Ю. Левинсон-Лессинг (1861—1939) высказал мнение о том, что в магме существуют комплексы, соответствующие будущим минералам. Позднее Левинсон-Лессинг [1935 г., с. 175] писал: «Минералы в магме диссоциированы, как это установлено опытами (Иддингса, Баруса, Дельтера, Боуэна), поэтому при известных условиях могут из одной и той же магмы получиться разные минеральные комбинации. Но в магме, спокойно в процессе охлаждения доходящей до конца кристаллизации, разные основания поделили между собой кремнекислоту и соединились с нею сообразно их относительным сродствам, их относительной жадности к кремнекислоте в комплексы, соответствующие окончательным минералам такой магмы. Если в магме происходит магматическая дифференциация, то перемещаются, концентрируясь в той или иной части магматического бассейна, не отдельные окислы, как думали раньше, а комплексы, соответствующие будущим минералам».

Развивая эти представления, Д. П. Григорьев [1937 г., с. 122] писал: «В жидком еще расплаве уже существуют готовые молекулы минералов или группы ионов, соответствующие этим отдельным молекулам». Представления Левинсон-Лессинга и Григорьева со временем были забыты и лишь в 1959 г. воскрешены работами акад. Н. В. Белова, о которых мы расскажем несколько ниже.

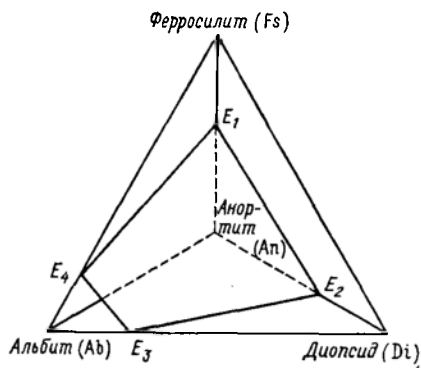
Поскольку магма — поликомпонентный расплав-раствор, рассмотрим несколько примеров кристаллизации трехкомпонентных систем, в какой-то степени объясняющих магматогенные парагенезисы. Одной из давно изученных систем такого рода является диаграмма плавкости альбит — анортит — диопсид (фиг. 11.1). Диаграмму составляют две бинарные эвтектики: диопсид — анортит и альбит — диопсид и изоморфная серия твердых растворов в ряду альбит — анортит.

Диаграмма разделена *котектической** линией на поле плагиоклаза и поле диопсида. При температуре менее 1500°C из расплава плагиоклазового состава начнется кристаллизация плагиоклаза тем более основного состава, чем ближе состав расплава находится к вершине, отвечающей анортиту. По мере падения температуры состав плагиоклаза будет становиться все более кислым, а общее направление пути кристаллизации

* Котектической линией на диаграммах фазовых равновесий обозначают границу равновесного состояния расплава с одновременно кристаллизующимися по ту и другую сторону ее двумя твердыми фазами. Котектическая линия соответствует минимальным значениям ликвидуса.



11.1. Диаграмма плавкости системы альбит—анортит—диопсид в массовых долях, %.



11.2. Система альбит—анортит—диопсид—ферросилит.

будет определяться движением состава расплава к котектической линии. По достижении ее из расплава начнется одновременное выделение плагиоклаза и диопсида и кристаллизация системы завершится эвтектикой в точке E_2 , соответствующей по составу почти чистому альбиту с небольшим количеством диопсида. В области диопсидового расплава при температурах менее 1350°C начнется кристаллизация диопсида. Состав расплава, как и в предыдущем случае, будет меняться, и по достижении котектической линии одновременно с диопсидом из него начнет кристаллизоваться плагиоклаз. По мере падения температуры, как это видно из изотерм, составы расплава, диопсида и плагиоклаза будут меняться, пока вся система не застынет в виде эвтектической смеси в точке E_2 . Оценить более точно составы выпадающих в этой системе фаз, а также восстановить в деталях весь ход ее кристаллизации позволяют соответствующие руководства (см., например, [Элерс Э., 1975 г., с. 100—105]).

Если добавить в рассмотренную систему новый компонент, например ферросилит FeSiO_3 , система, превращаясь в четырехкомпонентную, становится еще более сложной. Схематично она изображена на фиг. 11.2. Компоненты, занимая вершины тетраэдра, образуют четыре тройные системы — $(\text{Ab}-\text{An}-\text{Fs})$, $(\text{Fs}, \text{An}, \text{Di})$, $(\text{Ab}, \text{An}, \text{Di})$ и $(\text{Ab}, \text{Fs}, \text{Di})$ и шесть бинарных систем, из которых две в свою очередь образуют изоморфные серии (между альбитом и анортитом, а также между диопсидом и ферросилитом), а четыре $(\text{Ab}+\text{Fs}, \text{Fs}+\text{An}, \text{An}+\text{Di}$ и $\text{Di}+\text{Ab})$ дают эвтектики. Котектическая плоскость E_1, E_2, E_3, E_4 , соединяющая точки эвтектик, делит пространство тетраэдра на две части: верхнюю (пироксеновую) и нижнюю (плагиоклазовую).

Из расплава, отвечающего составу пироксенов, при охлаждении начнут выделяться обогащенные диопсидовым компонентом

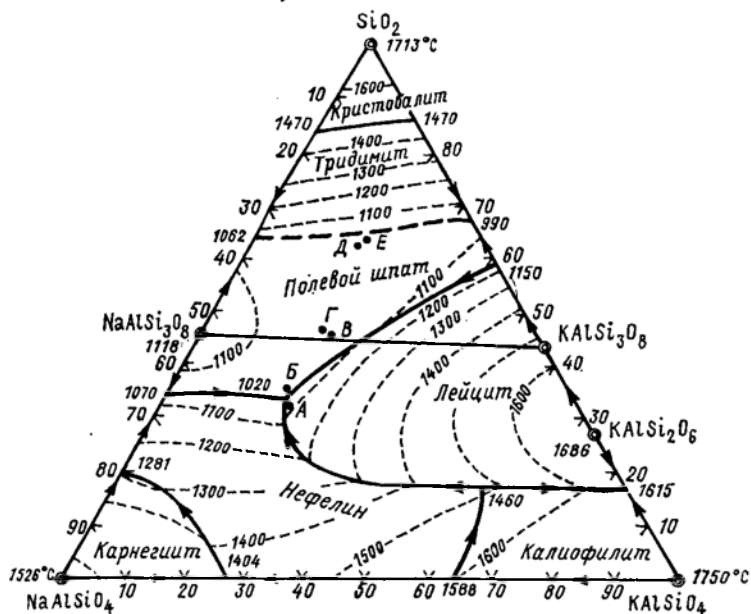
пироксены, а расплав, обогащаясь плагиоклазовыми компонентами, выйдет в какой-то точке на котектическую плоскость. С этого момента начнется одновременная кристаллизация пироксена и плагиоклаза, которая закончится в ближайшей из эвтектик. Аналогичным образом будет происходить кристаллизация из расплава плагиоклазовой части системы. Здесь первым будет кристаллизоваться наиболее основной в данных условиях плагиоклаз.

Исследовавший эту систему Т. Ф. Барт [1936 г.], придавал ей большое генетическое значение, ибо видел в ней некий аналог природного процесса кристаллизации габбро-базальтовых магм. Для наших целей эта система важна, кроме того, по крайней мере четырьмя другими обстоятельствами. Она показывает: 1) как существенно меняются свойства расплава, когда добавляется новый компонент; 2) что последовательность кристаллизации фаз из расплава определяется общими свойствами системы, а не одними индивидуальными свойствами элементов, составляющих эту систему; 3) что составы фаз определяются смесимостью сосуществующих в расплаве компонентов; 4) смесимость компонентов в свою очередь определяется температурой, давлением и активностью, т. е. термодинамическими параметрами системы.

Тройная диаграмма нефелин — калиофилит — кварц (фиг. 11.3), исследованная Н. Боуэном в 1937 г. и Дж. Шерром в 1957 г., имеет важное значение для понимания процессов кристаллизации щелочных и кислых магм. На этой диаграмме отчетливо видно, что в силу существующего здесь «температурного барьера» всякий богатый щелочами расплав, эволюционируя, заканчивает кристаллизацию в точках *А* (тингуит) или *Б* (фонолит). Расплавы, богатые кремнеземом, дают в конечном счете граниты (*Д*) или риолиты (*Е*). Промежуточное положение между этими крайними группами занимают богатые калиево-натриевыми полевыми шпатами и кислыми плагиоклазами трахиты (*Г*) и сиениты (*В*).

Интересно отметить, что часть диаграммы, ограниченная компонентами кварц — альбит — ортоклаз, представляет собой аналог рассмотренной выше системы диопсид — альбит — анортит (фиг. 11.1). При высоких температурах альбит и ортоклаз образуют изоморфную серию санидинов, а кварц с альбитом (при 1062°C) и с ортоклазом (при 1150°C) образует эвтектики. Для нас интерес в этой системе состоит в том, что она экспериментом обосновывает представление о гранитах как конечных продуктах фракционной кристаллизации расплава.

Итак, уже рассмотренные примеры убеждают нас в том, что при кристаллизации магмы проявляются вполне определенные закономерности, исключающие произвольный ход процесса и образование случайных сочетаний фаз. Поэтому в природе известно всего лишь немного больше 600 изверженных

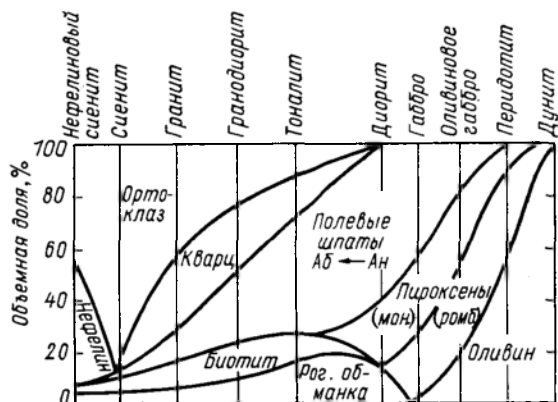


11.3. Диаграмма нефелин—калиофилит—кварц.

горных пород, хотя число возможных сочетаний из 3000 известных ныне минералов по 10, что отвечает среднему числу минералов в породе, составляет астрономическое число ($\sim 10^{28}$). Эти закономерности управляются термодинамическими параметрами системы, а не только ее составом.

Как же происходит кристаллизация минералов из магмы? Геологи издавна пытались ответить на этот вопрос. К. Г. Розенбуш в 1890 г. для объяснения дифференциации магмы выдвинул теорию «ядер». В щелочных магмах он допускал существование ядер типа $[(\text{Ni}, \text{K})\text{AlSi}_2]$, в щелочноземельных — $[\text{CaAl}_2\text{Si}_4]$. По мысли Розенбуша, «ядра», заключенные в магме, являлись зародышами кристаллизационной дифференциации магмы, а сама кристаллизация магмы — основная причина разнообразия изверженных горных пород.

Глубокие и точные наблюдения в полевых и лабораторных условиях в конце прошлого века привели А. П. Карпинского [1893 г.] к заключению о том, что «...о каждой магме надлежащее представление получится лишь тогда, когда мы будем в состоянии определить, в какие соединения группируются входящие в ее состав элементы-соединения, выкристаллизовывающиеся при соответственных условиях в форме определенных минералов. Мы должны стремиться к определению в еще жидкой магме, так сказать, ее минералогического



11.4. Последовательность образования пород как результат проявления кристаллизационной дифференциации по принципу Боуэна.

состава» (разрядка моя.— В. Б.) [Карпинский А. П., 1903 г., с. 25].

Классическим представлением о последовательности кристаллизации магмы, господствующим в умах геологов и в наши дни, является схема американского ученого Н. Боуэна. Она получила название *реакционного принципа Боуэна*.

Важнейшие изверженные породы и соотношения в них главных пороодообразующих минералов: оливина, пироксенов, амфиболов, плагиоклазов, слюд, кварца, ортоклаза и нефелина,— образующиеся в ходе проявления реакционного принципа Боуэна, можно видеть на фиг. 11.4.

Эмпирически установленный порядок кристаллизации Боуэна получил кристаллохимическое и геоэнергетическое объяснение в работе Н. В. Белова [1959]. Если принять, говорил он, что исходный магматический расплав содержит, ат. %: О — 50, Si — 25, Al — 9, Mg, Fe, Ca, Na, K — по 2,5—3,5, H — 1,5, Ti — 0,8, то ход кристаллизации магмы такого состава можно представить себе в следующем виде.

Находящиеся в расплаве окислы Ca и Mg имеют конфигурацию октаэдрических групп $[CaO_6]$ и $[MgO_6]$ и являются первыми структурными единицами будущих твердых фаз, ибо температуры плавления окислов CaO и MgO очень велики (соответственно 2570 и 2500 °C).

В ранние же стадии магматизма тетраэдрические группы $[SiO_4]$ и $[AlO_4]$ не имеют твердо фиксированного положения. В силу своего доминирующего количественного значения они составляют основу стеклообразной массы расплава.

По мере снижения температуры у тетраэдрических групп $[SiO_4]$ начинают отчетливо проявляться кислотные свойства.

Вследствие этого тетраэдрические группы $[\text{SiO}_4]$ начинают подключаться к октаэдрическим группам $[\text{MgO}_6]$. Этому способствует то, что ребра октаэдра $[\text{MgO}_6]$ и тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ приблизительно равновелики или почти равновелики. Так возникает единая плотнейшая упаковка кислородных атомов будущего кристалла оливина или ромбического пироксена и т. п.

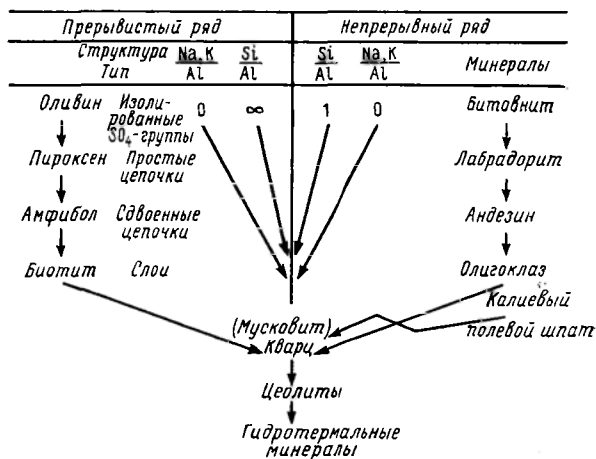
Но если в расплаве октаэдрические группы $[\text{CaO}_6]$ доминируют над октаэдрическими группами $[\text{MgO}_6]$, тогда тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ подключаются к октаэдрическим группам $[\text{CaO}_6]$ вместе с тетраэдрами $[\text{AlO}_4]$. Это происходит потому, что бесконечная связь одних кремнекислородных тетраэдров в сумме SiO_2 электростатически нейтральна. Присутствие же в расплаве $[\text{AlO}_4]$ обуславливает зарядность комплекса. Так возникает алюмокремнекислородный *каркас* $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7]$. Сочетаясь с $[\text{CaO}_6]$, он образует первый минерал правой ветви ряда Боуэна — анортит.

Са входит в алюмокремниевый каркас не один. Он увлекает за собой своих аналогов: Na, Sr, K, Rb, TR (они имеют соизмеримые с Са радиусы ионов). В решетку алюмосиликатов входят еще три элемента, казалось бы, чуждых кальцию, — Mo, W, Be. Появление последнего, по-видимому, обусловлено реализацией схемы $2\text{Al} \rightleftharpoons \text{Si} + \text{Be}$.

Алюмокремниевый каркас не является чем-то стабильным, вечным. Составляющие его тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$ могут раздвигаться, образуя большие полости. Последние оказываются достаточными, для того чтобы в них могли поместиться такие большие ионы, как Cl^- , S^{2-} , $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{SO}_4]^{2-}$. Так возникают алюмосиликаты с добавочными анионами — содалит, канкринит, гаюин, нозеан и др.

Совсем иначе обстоит дело тогда, когда в расплаве преобладает Mg. У Mg имеется много близких геохимических аналогов. Сюда относятся: Ni, Zn, V, Cu, Ti, Cr и некоторые другие. Все они хромофоры. Поэтому кристаллизующиеся минералы оказываются более или менее окрашенными, цветными (ортосиликаты, пироксены, амфиболы, слюды).

Главным отличием кальциевых кристаллитов от магниевых является то, что для первых характерна вязь, т. е. непрерывный каркас из кремнеалюмокислородных тетраэдров. Магниевые же кристаллиты и их аналоги характеризуются присутствием в структуре изолированных, дискретных кремнекислородных тетраэдров. Замечательно, что ортосиликатные группы $[\text{SiO}_4]$ в них замещаются до 25 % на $[\text{OH}]_4$. Так образуются, по Белову, цирконы, гранаты, некоторые урановые минералы. Но поскольку часть тетраэдров, грубо говоря, оказывается «пустой» — раз там присутствует $[\text{OH}]_4$ вместо $[\text{SiO}_4]$, — это, в свою очередь, при высоких температурах облегчает вхождение в октаэдрические группы вместо двухвалентных Mg, Fe, Zn более высокочarged катионов Ti, Nb, Ta, Pt и др.



11.5. Прерывистый (меланократовый) и непрерывный (лейкократовый) ряды Боуэна и отношения в них Na, K/Al и Si/Al [Эккерман Г., 1944 г.].

Вот почему руды этих металлов часто сопровождают более основные типы магматических пород.

Такова принципиальная разница между двумя ветвями кристаллизационной схемы Боуэна (фиг. 11.5).

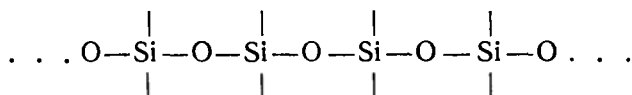
Итак, различные исследователи, исходя из разных соображений и разного рода экспериментов, почти едины в своем представлении о магме как о расплаве-растворе, в котором уже при высоких температурах реально существуют молекулярные группировки — зародыши будущих магматических минералов. В пользу этого представления служит и тот факт, что *энтропия плавления силикатов*, как правило, невелика, что указывает на высокую упорядоченность атомов, ионов и молекул в расплаве, незначительно отличающуюся от таковой в твердых фазах (минералах).

В чем же в таком случае состоит сущность *кристаллизации магмы*? По мнению Белова [1953 г.], процесс кристаллизации магмы сводится к замене существующего в ней «ближнего порядка» на «дальний порядок». Это достигается путем небольших взаимных перемещений и поворачиваний уже существовавших в расплаве правильных групп $[MgO_6]$, $[CaO_6]$, $[AlO_4]$, $[SiO_4]$ и др. Они располагаются параллельно группам из ближайшего центра кристаллизации. При этом изометрическим группам легче повернуться, они более подвижны, ибо «шарообразны». Несколько труднее повернуться более вытянутым группам, представляющим собой сдвоенные тетраэдры $[Si_2O_7]$. Еще труднее повернуться замкнутым кольцам $[Si_3O_9]$ или

[Si₆O₁₈], а также бесконечным цепочкам [SiO₃],* лентам [Si₄O₁₁], и уже совсем сложно будет приспособиться к катионным группам [MgO₆] и [CaO₆] бесконечным кремнекислородным пластикам и каркасам. Вот почему ультраосновные и основные магмы более подвижны. Примером могут служить базальтовые покровы огромных пространств Сибири, Деканское плоскогорье в Индии и другие территории.

Кислые же магмы очень вязкие, и основу этой вязкости, как мы видели, составляют многочисленные блоки трехмерного алюмокремнекислородного каркаса. Кристаллизация таких «неудобных расплавов» с осколками, например, протяженных радикалов [SiO₃] становится, однако, возможной, если в расплаве присутствуют *минерализаторы*** F, Cl, OH и др. В гранитной магме, богатой кремнеземом, ионы-минерализаторы замыкают обрывки кремнекислородных цепей, предохраняя зародыши кристаллов от растворения. На эту роль галогенов впервые указал М. Бюргер в 1948 г.

Белов [1953 г.] пишет: «Роль их (минерализаторов.— В. Б.) сводится к тому, что хотя сама по себе бесконечная цепочка

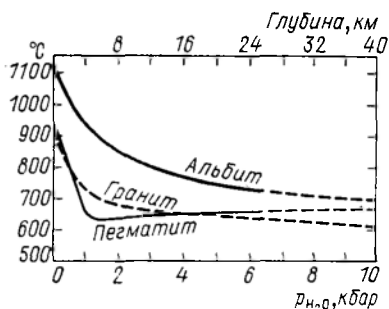


не может быть разорвана ни по атомам кремния, ни по атомам кислорода, поскольку при этом соответствующий конечный атом оказывается ненасыщенным и неспособным к насыщению одним каким-либо другим атомом, все же разрыв цепочки становится возможным, если на место атома О поставить (имеющую равный объем) одновалентную группу OH или одновалентный анион F, которые тут же замыкают отрезок цепочки. Чем больше в силикатной массе атомов фтора (или гидроксильных групп), тем обломки протяженных радикалов будут короче и тем более будет облегченной их взаимная кладка в единую кристаллическую решетку».

Так как молекулярная масса OH мала, то даже небольшой процент воды в магме оказывает огромный эффект на разрушение связей Si—O, т. е. на понижение вязкости силикатного расплава. Но в магме не только вода и галогены выполняют такого рода роль. Катионы Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ и другие еще более энергично разрушают эти связи, поэтому в ряде случаев и при высоком содержании в расплаве кремнезема препятствуют его полимеризации. Экспериментально установ-

* Реальность существования в силикатных расплавах цепочечных ионов типа [SiO₃]²⁻ и была показана в работе Э. Х. де Виса [De Wys E. H., 1960 г.].

** Термин минерализаторы в науку ввел французский геолог Ш. Сент-Клер Девиль в 1861 г.



11.6. Влияние паров воды на температуры плавления альбита, гранита, пегматита [Tuttle O. F., Bowen N. L., 1958].

лено [Литвин Б. Н. и др., 1976 г.], что в растворах с последовательной сменой $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$ наблюдается уменьшение степени полимеризации кремнекислородных радикалов и возрастание устойчивости изолированных ортогрупп. Аналогичным образом влияют Mg^{2+} и Fe^{2+} . Вследствие этого в вязких малоподвижных риолитах и липаритах отношение $\text{SiO}_2 : \text{MgO}$ составляет примерно 1 : 200, а в легкоподвижных, разливающихся на огромных пространствах оливиновых базальтах оно достигает 1 : 2,

т. е. становится в 100 раз меньшим.

Содержанию воды и других летучих компонентов в магме издавна придавалось большое петрологическое и петрогенетическое значение.

Анализ растворимости воды в расплавах пегматита и альбита [Burnham C. W., Jahns R. H., 1962 г.] позволил установить понижение при этом температуры ликвидуса почти на 400°C по сравнению с температурами ликвидуса сухих расплавов.*

Аналогичная зависимость [Tuttle O. F., Bowen N. L., 1958] для температуры начала плавления гранита обнаружена несколько ранее при исследовании системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Совмещенная картина этих эффектов показана на фиг. 11.6.

Нам остается ответить на вопросы: как велико содержание воды и других летучих веществ в магме? Остается ли оно в разных магмах, в разное время и на разных глубинах постоянным? О содержании воды и летучих в магме мы можем судить по выбросам газообразных продуктов (экспегмациям) при вулканических извержениях и по данным экспериментальных определений растворимости воды в силикатных расплавах.

Хорошо изученным районом проявления современного вулканизма являются Гавайские острова — классический район проявления вулканизма. Земная кора здесь представлена примерно 5-километровым базальтовым слоем. Вулканологи сходятся в мнении, что лавовые расплавы Гаваев поступают из мантии с глубины 60—100 км [Schmincke H.-U., 1971 г.]. Температура исходного расплава примерно 1200°C , вязкость 500 П. Полное затвердевание лавы происходит при 980°C . Крупнейший из действующих здесь вулканов — Килауэа. Он исследу-

* Ф. В. Сыромятников [1955] указывал, что «существование «сухого» расплава альбита в присутствии воды возможно при $t_1 = 1730^\circ\text{C}$ », т. е. значительно большей, чем это показано на фиг. 11.6.

ТАБЛИЦА 11.1

Эволюция фумарольной деятельности кратера Билюкай
Ключевского вулкана [Naboko S. I., 1960 г.]

Фумарольная стадия	Темпера- тура, °C	HCl	SO ₂	H ₂ S	CO ₂	CO	H ₂
Галогидная	<170	38	8	—	—	31	23
Сульфатная	<150	1	52	—	43	3	1
Углекислая	<80	—	19	7	74	—	—

ется уже более 200 лет. И эти исследования проливают свет на природу его газообразных продуктов извержений. Так, например, М. Неймайр [1897 г., с. 274—276] отмечал: «Благодаря точному изучению исторических извержений Килауэа, начиная с 1789 г., Дана показал, что деятельность этого вулкана носит правильный, ритмический характер.

В период времени с 1823 по 1886 г. происходило восемь больших извержений... Из восьми... семь совпадают с дождливым временем. Отсюда можно составить некоторое представление о том, какое влияние на вулканическую деятельность оказывает вода, просочившаяся под высоким давлением...» (разрядка моя.— В. Б.).

Многочисленными исследованиями установлено, что состав газов действующих вулканов весьма непостоянен во времени. Так, наблюдения за 28 действующими вулканами из 150 вулканов Камчатки и 37 действующими вулканами из более чем 100 вулканов Курильской островной гряды дали основания С. И. Набоко [Naboko S. I., 1960 г., 1963 г.] заключить, что, например, на Ключевском вулкане фумарольная деятельность зависит от *стадии вулканического процесса*. Наиболее интенсивное выделение газов связано с периодами извержений или повышенной сейсмической активности. Главные компоненты газовых эманаций (в убывающей последовательности) — водяной пар, CO, CO₂, S, H₂S, SO₂, HCl, HF, HBr. В начальную стадию фумарольной деятельности при температуре 400—500°C главную роль играет H₂. По мере затухания фумарольной деятельности изменяются и температура, и состав газов. Эволюция фумарольной деятельности кратера Билюкай за период с 1946 по 1949 г. приведена в табл. 11.1.

По подсчетам Е. К. Мархинина [1963 г.], вулканы одной Курильской островной дуги своими извержениями за период с позднего мела по настоящее время выбросили на поверхность из мантии [? — В. Б.] водяных паров и других газообразных компонентов $n \cdot 10^4$ т, а объем выброшенных вулканами силикатных продуктов составил $6,5 \cdot 10^6$ км³.

Исследования вулканических газов в последние десятилетия, заключает С. И. Набоко, подтвердили закономерности, уста-

новленные Ш. Сент-Клер Девилем более 100 лет назад при изучении им газов Везувия и других вулканов Средиземноморья. Закономерности эти состояли в том, что при наивысшей температуре газы содержали кроме перегретого пара большие количества H_2 , CO , NH_3 , F , Cl , Mn , при более низкой — водяной пар, HCl , сернистые кислоты, фториды Fe и Cu , в более холодных условиях — водяной пар, H_2S , S и в самых низкотемпературных — водяной пар и CO_2 .

Т. С. Лавринг (1961) дополнил эти заключения наблюдениями за газами Килауэа (Гавайи), Катмаи (Аляска), Парикутина (Мексика) и других вулканов, согласно которым газовая фаза из кратера обогащена сернистыми газами, а остывающая лава — галоидными. К. Краускопф объясняет подобного рода феномен тем, что сернистые газы из-за меньшей растворимости в магме выделяются из нее еще в период приближения к поверхности и, таким образом, в основной массе выбрасываются из кратера. Галоидные же газы, будучи хорошо растворимыми в магме, перемещаются вместе с ней вплоть до лавообразных потоков.

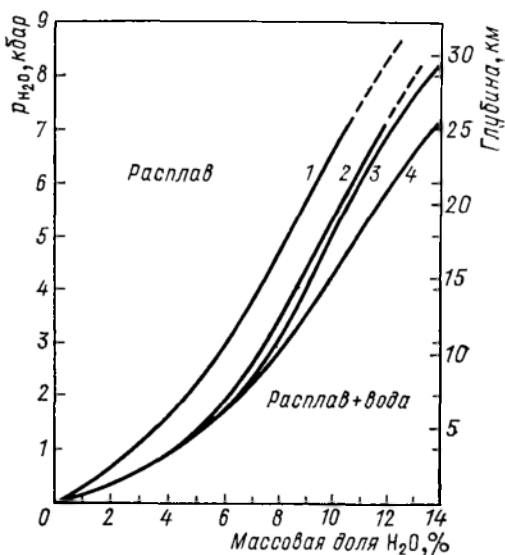
Экспериментальные работы по выяснению растворимости H_2O в расплаве силикатов выполнялись многими исследователями. Общеизвестны работы Р. В. Горансона [Goranson R. W., 1931 г., 1932 г., 1938 г.], показавшие, что в гранитном расплаве под давлением может быть растворено более 9 % H_2O . Горансон показал при этом и влияние давления паров H_2O на температуру плавления гранита.

Растворимость воды в гранитном расплаве была исследована также К. У. Бэрнемом и Р. Г. Джансом [Burnham C. W., Jahns R. H., 1962 г.]. В более поздней работе [Burnham C. W., 1970 г.] обобщены данные по растворимости воды в базальте, андезите, альбите и пегматите (фиг. 11.7). Из рисунка видно, что на глубине 30 км силикатный расплав, находящийся под давлением 8 кбар (800 МПа), может растворять до 14 масс. % H_2O . По мере снижения внешнего давления, т. е. по мере приближения «магмы» к земной поверхности, содержание воды в ней постепенно падает до нуля.

Интерпретация этих экспериментальных исследований Ф. В. Сыромятниковым [1955] привела к неожиданным выводам. Он писал: «Из графика растворимости воды в расплаве альбита... составленного нами на основании экспериментов Горансона, видно, что путем экстраполяции прямой можно получить точку ее пересечения с осью температур. Существование «сухого» расплава возможно при $t=1730^\circ C$. Отсюда можно сделать весьма важный вывод: при охлаждении расплав будет поглощать (растворять) летучий компонент, причем кристаллизации нелетучего компонента происходить не должно. Таким образом, в случае даже проникаемых (но содержащих воду) окружающих пород при охлаждении доста-

11.7. Растворимость воды
в силикатных расплавах
[Бэрнем К. В., 1970 г.].

1 — базальт Колумбия-Ривер,
1100 °С; 2 — андезит Маунтин-
Худ, 1100 °С; 3 — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$;
690—870 °С; 4 — пегматит Хар-
динг, 660—720 °С.



точно перегретой магмы будет происходить не дистилляция газовой фазы, а ее поглощение. Газовая фаза должна присутствовать все время... и быть в избытке» [с. 98] (разрядка моя.— В. Б.). И дальше: «Как показывает кривая содержания воды в расплаве альбита, количество воды растет при охлаждении. Отсюда следует, что адсорбция воды магмой будет расти и при переменном давлении надкритического раствора в окружающих породах... Вероятность, что большая часть воды (иногда и вся) может быть заимствована магмой из окружающих пород достаточно велика. Отсюда вывод, что «запас» воды в породах может играть весьма существенную роль для магматического процесса, а в частности, для формирования гидротерм... Растворы могут иметь магматическое происхождение в том смысле, что образовались при кристаллизации магмы, и немагматическое происхождение, так как вода может быть заимствована ими из окружающих магму пород... Самым существенным в нашем представлении о магматическом процессе является то, что интрузия все время должна сосуществовать с газовой фазой воды. Реальным количеством ее в окружающих породах, степенью перегрева магмы и составом последней обуславливаются масштаб и характер гидротермального процесса. Возникает интересная геохимическая проблема перемещения воды в пределах интересующих геологов глубин земной коры» [Там же, с. 102] (разрядка моя.— В. Б.).

Вот как неожиданно оборачивается проблема содержания H_2O в магме.

Можно добавить к сказанному, что эксперименты по взаимодействию H_2O с различными минералами и породами при высоких давлениях и температурах в динамических условиях (см., например, работы Н. И. Хитарова [1966 г.] и др.) показали огромную химическую активность H_2O . Но из этого следует, что магма может не только выделять флюиды, экстрагирующие «из силикатных жидкостей и породообразующих минералов широкий спектр элементов со значениями термодинамических активностей от 10^{-3} до 1 в количествах, эквивалентных запасам промышленных месторождений» [Рябчиков И. Д., 1976 г., с. 13], но и ассимилировать в свою очередь огромные массы флюидной воды из окружающих пород земной коры. А это означает, что вместе с ними магма может ассимилировать столь же огромные массы растворенных в воде веществ.

Таким образом, геохимия магматического процесса в современном его понимании означает сложное, многообразное и противоречивое динамическое взаимодействие расплава, боковых пород, пропитывающих их нагретых минерализованных растворов и диффундирующих в этой сложной, многофазовой системе многообразных компонентов. При этом магма все время что-то поглощает, ассимилирует, принимает и все время что-то теряет, выделяет, расходует. Магма, таким образом, выступает динамической, самоорганизующейся активной природной системой.

ГЕОХИМИЯ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ: ГРУППА ОЛИВИНА, ПИРОКСЕНЫ, АМФИБОЛЫ

Описывая минералы, я буду стремиться восстановить по возможности те химические процессы, в результате которых они образуются.

В. И. Вернадский, 1923

Поскольку, как мы видели, исходные для образования всех пород земной коры магматические породы составляют 95 % ее массы и, таким образом, все химические элементы земной коры рассеяны в основном в составляющих эти породы минералах, целесообразно хотя бы кратко рассмотреть химизм породообразующих минералов и, где это возможно, показать проявление этого химизма через *типоморфные* свойства минералов.*

Рассмотрим важнейшие группы породообразующих минералов в последовательности их кристаллизации из магмы, определяемой реакционным принципом Боуэна.

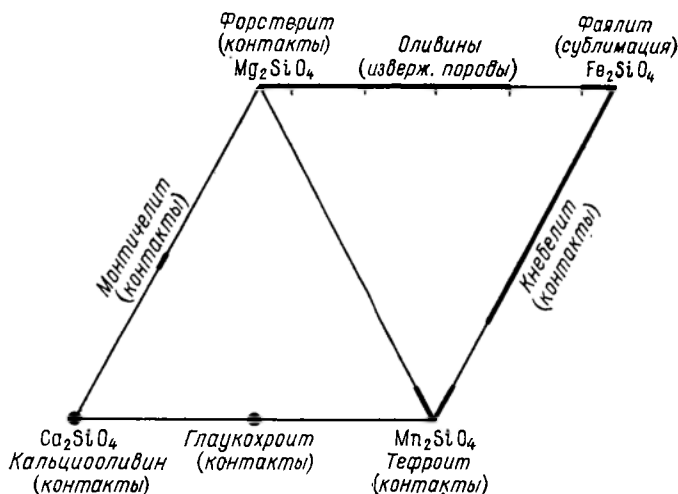
ГРУППА ОЛИВИНА

Оливин $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ — минерал изоморфной серии форстерит Mg_2SiO_4 — фаялит Fe_2SiO_4 . В литературе широко распространено мнение о полном изоморфизме в этом ряду. «Mg и Fe неограниченно замещают друг друга», — утверждается об оливине в капитальном справочнике «Минералы» [1972 г., т. 3, вып. 1, с. 180]. «Состав оливинов изменяется от форстерита Mg_2SiO_4 до фаялита Fe_2SiO_4 , причем существует полная взаимозамещаемость между Mg и Fe^{2+} », — утверждает другой общеизвестный справочник «Породообразующие минералы» [1965 г., т. 1, с. 19].

В связи с этим состав серии смесей форстерит—фаялит обычно выражается, подобно плагиоклазам, через содержание фаялитового компонента от Fa_0 до Fa_{100} . Однако минералогам давно известно, что железистые гортонолиты в природе практически не встречаются.

В. И. Вернадский и С. М. Курбатов [1937, с. 128] указывали: «Наличие перерыва в изоморфном ряде Mg_2SiO_4 — Fe_2SiO_4 ставит вопрос об отсутствии полной смесимости ортосиликатов

* Под *типоморфными* мы понимаем свойства минералов, зависящие от их состава и генезиса, т. е. от физико-химических (геологических) условий образования. Строго говоря, все свойства минералов являются *типоморфными*.



12.1. Смеси́мость фаз в природных системах Mg_2SiO_4 — Fe_2SiO_4 — Mn_2SiO_4 — Ca_2SiO_4 — Mg_2SiO_4 .

Mg и Fe... По-видимому, мы встречаемся здесь с полиморфизмом, причем форстерит и оливин принадлежат к одному ряду (α), а гортонолит и фаялит к другому (β), хотя оба кристаллизуются в ромбической системе».

Ограниченная смеси́мость фаз еще более отчетливо проявляется в рядах природных соединений Mg_2SiO_4 — Mn_2SiO_4 , Mn_2SiO_4 — Fe_2SiO_4 и практически отсутствует между Mg_2SiO_4 и Ca_2SiO_4 и между Ca_2SiO_4 и Mn_2SiO_4 (фиг. 12.1). Из рисунка видно, что магматическому генезису свойственны лишь широко распространенные в природе минералы ряда форстерит—оливин, все остальные ортосиликаты — редкие кнебелит и тефроит и очень редкие монтichelлит, глаукохроит и кальциооливин — установлены лишь на контактово-метасоматических месторождениях.

Уже приведенные данные указывают на неприемлемость для структуры ортосиликатов сравнительно больших ионов Ca^{2+} . Состав оливинов обнаруживает и другие геохимические особенности.

В табл. 12.1 приведены усредненные составы оливина из ультраосновных, основных и средних пород. Они показывают, что особенности структуры ортосиликатов и низкое содержание в гипербазитовом расплаве щелочей препятствуют замещению Si алюминием, хромом, железом по схеме



где $\overset{\text{I}}{\text{R}}$ — Li, Na, K; $\overset{\text{III}}{\text{R}}$ — Al, Fe^{3+} , Cr^{3+} , Sc^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+} .

ТАБЛИЦА 12.1

Средний состав оливинов из изверженных пород
[Rapakata K., Sahama Th. G., 1950], масс. %

Компонент	Перидотиты (13 ан.)	Габбро и нориты (5 ан.)	Средние породы (5 ан.)
SiO ₂	40,04	34,24	30,83
Al ₂ O ₃	0,81	1,49	Н. о.
Fe ₂ O ₃	0,47	1,00	1,06
FeO	11,33	37,70	63,18
MnO	0,23	0,15	2,05
MgO	45,64	23,62	1,10
CaO	0,19	0,33	0,15
Na ₂ O	} 0,06	0,13	0,08
K ₂ O		0,04	
H ₂ O	0,42	0,14	0,21
Cr ₂ O ₃	0,08	Н. о.	Н. о.
NiO	0,02	0,04	Н. о.
TiO ₂	0,38	0,88	0,24
Нерастворимый остаток	0,12	Н. о.	0,78
Сумма	99,79	99,76	99,68

В табл. 12.2 приведено содержание Ni, Co, Mn, Sc, V, Cr, Ti в оливинах из различных ультраосновных и щелочных—ультраосновных пород. Поэтому, хотя в базальтовых породах и их оливиновых скоплениях содержание Cr прямо коррелирует с содержанием оливина [Wedepohl H., 1963 г.], по-видимому, присутствие Cr обязано здесь микровросткам хромита или хромсодержащего пироксена в оливине, а не изоморфному замещению хромом Si.

Интересные исследования распределения элементов-примесей в оливинах проведено В. Гунном [Gunn W., 1971 г.]. В серии базальтовых лав, излившихся при извержении Килауза в 1959 г., было определено содержание Sc, Cr, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Ba. Их концентрации в лавах оказались зависящими от содержания в последних оливина. При этом Cr, Ni и в меньшей степени Mg и Co накапливаются в обогащенных оливином породах. Zn, Fe и Mn распределяются примерно одинаково между оливином и остаточным расплавом, Sc, Cu, Ga, Rb, Sr, Y, Zr и Ba вместе с другими фельзическими элементами—преимущественно в последнем. Микронзондовое изучение оливина показало, что основная масса Cr концентрируется во включениях хромита; Zn, Co, Mn и Ni распределены в оливине равномерно. Коэффициент разделения K , равный отношению содержаний элемента в оливине и в расплаве, для Ni равен 10, для Mg — 4,5, для Co — 3, для Fe — 1,1, для Mn — 1,0, для Zn — 0,95.

Как показали исследования оливина в ИК-области [Burns R. G., 1970], его спектров ЯГР и ЯМР [Buch

Среднее содержание элементов-примесей в оли

Генетический тип	Магматическая формация, геологические условия нахождения	Тип пород	Массив (регион)
Магматический	Гипербазитовая	Дуниты, гарцбургиты, гранатовые перидотиты	Гипербазитовые пояса Урала, юга Сибири, Малого Кавказа, Норвегии и др.
	Габбро-пироксенит-дунитовая	Оливиниты	Гусевогорский Качканарский (Урал)
	Дифференцированных габбро-норитовых интрузий	Оливиниты, перидотиты	Монча (Кольский полуостров)
	Кимберлитовая	Кимберлиты	Якутия
	Ультраосновные включения в базальтах	Оливиниты, перидотиты	Камчатка, Бавария и др.
	Ультраосновные включения в щелочных и нефелиновых базальтах	Оливиниты, перидотиты	ФРГ
	Щелочно-ультраосновные	Оливиниты	Ковдор, Лесная (Кольский полуостров), Бор-Урях, Кугда-Гули (Полярная Сибирь)
Гидротермально-метасоматический	Щелочно-ультраосновная	Апатит-форстерит-магнетитовые	Ковдор (Кольский полуостров)
		Флогопит-оливиновые	Ковдор (Кольский полуостров), Одихинча (Полярная Сибирь)

Примечание. В числителе — пределы колебания содержаний, в знаменателе —

W. R. et al., 1970 г.], данные электронного микроанализа и рентгеновской дифрактометрии [Finger L. W., 1971 г.], катионы в структуре оливина занимают две позиции — M_1 и M_2 . M_1 занята преимущественно катионами меньших размеров (Mg^{2+} — 0,74, Ni^{2+} — 0,74 Å), M_2 — больших (Fe^{2+} — 0,80, Mn^{2+} — 0,91 Å)*. Большая упорядоченность катионов в позиции M_1 у магнезиальных оливинов находится в полном согласии с глубинными условиями кристаллизации оливина, меньшая — у фаялитов соответствует их резко неравновесному сублиминационно-вулканогенному генезису. Естественно поэтому, что в желези-

* Размеры ионов даны по Г. Б. Бокию [1971 г.].

ТАБЛИЦА 12.2

винь из ультраосновных пород [Борисенко Л. Ф., Лагин А. В., 1973 г.], г/г

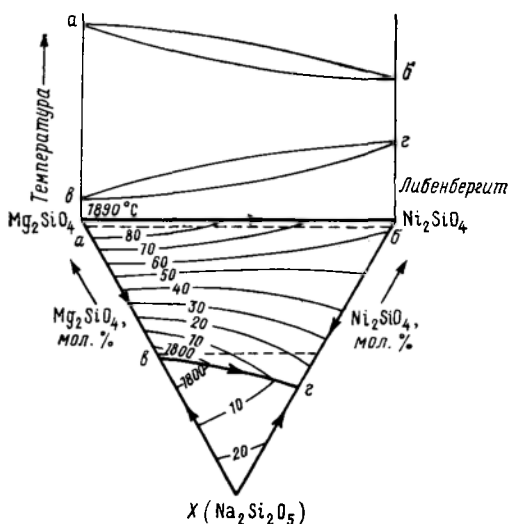
Ni	Co	Mn	Sc	V	Cr	Ti
<u>800—4200</u> 2800 (110)	<u>80—240</u> 100 (36)	<u>300—1850</u> 890 (30)	<u>2,0—3,9</u> 2,5 (16)		<u>30—750</u> 210 (29)	<u>80—480</u> 90 (11)
<u>160—720</u> 520 (11)					<u>140—700</u> 540 (11)	
<u>1260—4560</u> 2570 (22)		<u>700—1740</u> 1200 (14)				
<u>940—2900</u> 2000 (11)	<u>47—157</u> 113 (10)	<u>460—1310</u> 970 (12)			<u>48—270</u> 140 (11)	<u>60—11 600</u> — (9)
<u>800—3220</u> 3010 (16)	<u>150—350</u> 180 (10)				<u>100—410</u> 260 (13)	<u>10—180</u> 50 (10)
<u>180—3460</u> 2550 (19)	<u>113—189</u> 150 (15)	<u>80—1460</u> 1110 (20)		<u>сл—46</u> 32 (13)	<u>70—750</u> 300 (17)	<u>60—600</u> 180 (21)
<u>560—3500</u> 1310 (51)	<u>120—260</u> 200 (11)	<u>450—2540</u> 1410 (18)	<u>2,6—10,4</u> 6,4 (88)	<u>2—45</u> 12 (12)	<u>15—1500</u> 180 (51)	<u>100—230</u> 610 (12)
			<u>100—400</u> 160 (14)		<u>30—</u> 30 (19)	
<u>500—</u> 500 (11)					<u>30</u> 30 (12)	

среднее, в скобках — число анализов.

стых фаялитах с их неупорядоченностью катионных позиций условий для вхождения ионов Ni в структуру попросту нет.

Это объяснение встречало однако большое затруднение. Дело в том, что в системе $Mg_2SiO_4-Ni_2SiO_4$ чисто никелевый конечный член — либенбергит * кристаллизуется при более низких, чем форстерит, температурах, и поэтому должен накапливаться не в ранних, магнезиальных, а в поздних — железистых фазах.

* Либенбергит Ni_2SiO_4 обнаружен в треворитсодержащих рудах в Барбертоне, Южная Африка, и описан в 1973 г. [Waal S. A., Calk L. C., 1973 г.]. Треворит — $NiO \cdot Fe_2O_3$.



12.2. Инверсия ликвидус—
— Ni_2SiO_4 при введении
компонента X ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)
[Бёрнс Р., 1970].

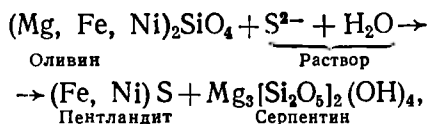
ab показывает отношения лик-
видус—солидус в бинарной си-
стеме Ni_2SiO_4 — Mg_2SiO_4 ; cd —
постулированные отношения
в твердых растворах Ni_2SiO_4 —
 Mg_2SiO_4 в расплавах, богатых
компонентом X. В результате
 Ni_2SiO_4 становится более вы-
сокотемпературной фазой.

Затруднение было преодолено Р. Бёрнсом [Burns R. G., 1970], который показал, что в тройной системе Mg_2SiO_4 — Ni_2SiO_4 —X, где X — $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ или иной силикат щелочи, отношения солидус—ликвидус в бинарной серии Ni_2SiO_4 — Mg_2SiO_4 претерпевают инверсию (фиг. 12.2). Иными словами, небольшая примесь силиката Na в системе форстерит—либенбергит вызывает кристаллизацию Ni_2SiO_4 раньше форстерита, что и обуславливает обогащение Ni ранних, магнезиальных, оливинов.

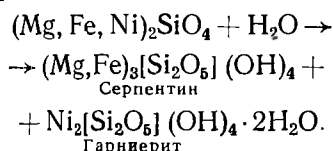
На этом примере мы вновь убеждаемся в том, что не одни индивидуальные свойства элементов (меньший радиус ионов Mg^{2+} и Ni^{2+} и благоприятная для них позиция в структуре оливина) определяют время их выделения из расплава. Появление в системе нового компонента (силиката щелочей) меняет последовательность кристаллизации фаз на обратную.

Приведенные данные о положении катионов в структуре оливина могут иметь определенное значение при оценке никеле-ности основных и ультраосновных интрузий.

Установление заселенности позиции M_1 оливина ионами Ni^{2+} уже дает основание ожидать проявления никельсодержащей минерализации при постмагматическом изменении оливина. Такие изменения вероятны при воздействии на оливин сульфидных растворов и при обычной серпентинизации оливина. В первом случае процесс протекает по схеме

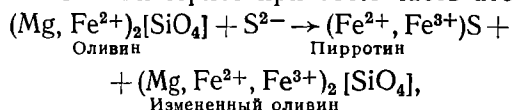


во втором случае серпентинизация оливина сопровождается образованием гарниерита:



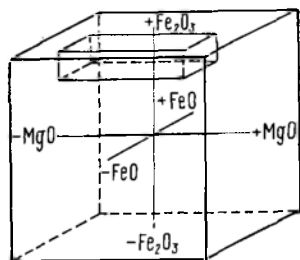
Попытка выяснить возможность перехода изоморфно входящего в оливин Ni на примере габбро-перидотитовых интрузий Северного Прибайкалья была осуществлена М. И. Грудининым и Ф. А. Летниковым [1969 г.]. Их исследования показали, что неизменные дуниты и перидотиты содержат значительные количества Ni, хотя вкрапленность сульфидов в них отсутствует. В зонах серпентинизации сульфиды появляются, при этом серпентин содержит значительно меньшее количество Ni и Co, чем исходный оливин.

Углубленное изучение минералогии и геохимии оливина показывает, что воздействие на оливин сульфидных растворов проявляется также в изменении соотношения в породе между окислами MgO — FeO — Fe_2O_3 . Это может быть показано на примере более обычного при сульфуризации породы образования пирротина. Оливин теряет при этом часть атомов Fe:



и электростатический баланс достигается окислением части атомов Fe и в пирротине, и в оливине до трехвалентного состояния. При этом чем большее количество ионов S^{2-} воздействовало на породу, тем большим оказывается в породе отношение $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$.

Так как образовавшиеся сульфиды (пирротин, пентландит) тем или иным образом выходят из зоны процесса сульфуризации (например, в результате конкреционного переотложения в жилах), соотношения в исходной породе MgO — FeO — Fe_2O_3 нарушаются. Таким образом, корреляционные связи между MgO , FeO и Fe_2O_3 в базит-гипербазитовых интрузивах могут служить одним из признаков сульфидного минералообразования. Систематический обзор промышленно значимых по содержанию Ni основных — ультраосновных массивов показал [Геохимический крите-



12.3. Объемная диаграмма факторных нагрузок на Fe_2O_3 , FeO и MgO , в которой выделена область факторного пространства, заселенная фигуративными точками никеленосных интрузий.

рий..., 1977], что факторные нагрузки (Φ) на Fe_2O_3 , FeO и MgO попадают в область трехмерного факторного пространства (фиг. 12.3), ограниченную пределами

$$\begin{aligned}\Phi_{\text{Fe}_2\text{O}_3} &\geq +0,70; & 0,0 > \Phi_{\text{FeO}} &\geq -0,75; \\ & & -0,65 &\leq \Phi_{\text{MgO}} \leq +0,65.\end{aligned}$$

Найденные соотношения между Fe_2O_3 , FeO и MgO , свойственные только рудоносным интрузивам, независимо от их формационной принадлежности, изменений слагающих их пород и конкретных геологических условий образования, могут быть предложены в качестве *геохимического критерия* перспективности массивов основных—ультраосновных пород на никелевую рудоносность.

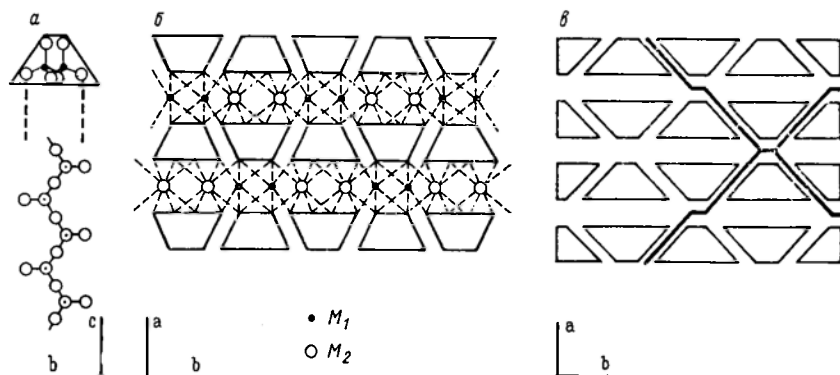
ПИРОКСЕНЫ

Химизм пироксенов — сложная проблема в геохимии. Сложность определяется многочисленностью факторов, влияющих на состав этих важных порообразующих минералов. Общеизвестно, что состав пироксенов связан с их структурой. Но структура, как мы увидим ниже, зависит от упорядоченности составляющих ее компонентов. Степень упорядоченности в свою очередь определяется смесимостью минералов («молекул») или атомов и их групп. Смесимость же минералов определяется термодинамическими параметрами состояния системы — температурой, давлением, значениями химических потенциалов компонентов и др.

Г. Чермак (1836—1927) создал стройную теорию, объясняющую сложный химизм пироксенов как следствие изоморфного смешивания ряда молекул, растворенных в метасиликатной основе RSiO_3 . Такими молекулами, по Чермаку, являются: 1) R_2SiO_3 , где $\text{R} = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}$; 2) $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ («жаденитовая»); 3) $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ («эгириновая»); 4) MAl_2SiO_6 , где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ca}$ («силикат Чермака»); 5) $\text{R}_\text{I}\text{R}_\text{II}\text{Si}_2\text{O}_6$, где $\text{R}_\text{I} = \text{Ca}, \text{Mn}$ («волластонитовая»), $\text{R}_\text{II} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}$ («диопсидовая») и т. п.; 6) (OH, F) ; 7) цеолитовая вода (до 2 %).

Только при допущении существования всех этих «молекул» в молекуле «растворителя» химические анализы пироксенов могли быть удовлетворительно рассчитаны на формулы. И такими методами расчета минералоги пользовались более полувека до установления структуры пироксенов, когда понятие об изоморфных «молекулах» было заменено понятием об изоморфизме по принципу «атом за атом».

Структура пироксенов впервые изучена на примере диопсида [Warren B. E., Bragg W. L., 1928 г.]. В основе ее, как известно, лежат бесконечные цепочки кремнекислородных тетраэдров, связанных между собой через общие кислороды. Цепочки, в свою очередь, связываются катионами (фиг. 12.4). Катионы,

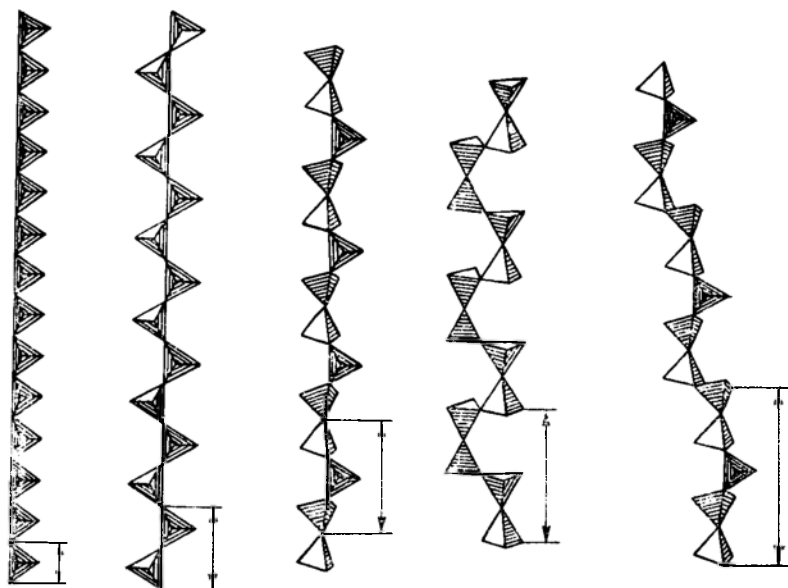


12.4. Структура пироксенов.

a — кремнекислородная цепочка $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ в проекции на (100); *б* — положение катионов в структуре пироксенов в проекции на плоскость (001); *в* — направление спайности в проекции на (001).

как видно из рисунка, располагаются в двух позициях: меньшей, M_1 — Mg, Fe^{2+} , Li, Ni, Mn, Al, Fe, Cr, Ti, и большей, M_2 — Ca, Mn, Na, Sr, Ba.

Многообразие составляющих пироксены катионов, различающихся между собой размерами, зарядом, электроотрицательностью и другими свойствами, приводит к тому, что их основ-



12.5. Главнейшие типы цепочек SiO_4 -тетраэдров.

ные структурные единицы — кремнекислородные цепочки — не остаются неизменными, а, приспосабливаясь к свойствам катионов, многократно меняют свою конфигурацию (фиг. 12.5). Эта смена может происходить при нагревании и охлаждении [Morimoto N., 1974 г.].

В конечном счете пироксены в зависимости от состава катионов и условий кристаллизуются уже не в одной, а в трех сингониях — ромбической, моноклинной и триклинной. Таким образом, колебания в составе пироксенов чутко улавливаются, отражаются структурой, иными словами, структура пироксенов, как и у других минералов, — своеобразная реакция на химизм среды минералообразования.

Сказанное можно видеть на составе и соотношениях важнейших компонентов в ромбических, моноклинных и триклинных пироксенах. Если общую формулу пироксенов представить в виде $M_1M_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, где M_1 имеет два значения: m_1 — Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Li^+ и m_2 — Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , а M_2 — Ca , Na , то зависимость эта выразится следующим образом:

	Ромбические	Моноклинные	Триклинные
$M_1 - \begin{bmatrix} m_1 \\ m_2 \end{bmatrix}$ M_2 $[\text{Si}_2\text{O}_6]$	Обычна Редка Нет $[\text{Si}_2\text{O}_6]$	Обычна » » $[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$	Нет » Обычна $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Si}_3\text{O}_8\text{OH}]^{5-}$ или $[\text{Si}_5\text{O}_{15}]^{10-}$

Общая картина распределения катионов по позициям структурной формулы пироксенов $M(2)$, $M(1)$, $[\text{T}_2\text{O}_6]$ показана в табл. 12.3.

Усредненный химический состав ромбических и моноклинных пироксенов из важнейших типов изверженных пород приведен в табл. 12.4.

Важнейшие группы пироксенов включают:

1) ромбические — энстатит $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, бронзит $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, гиперстен $(\text{Fe}, \text{Mg})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, ферросилит $(\text{Fe}, \text{Mg})_2 \times [\text{Si}_2\text{O}_6]$;

2) моноклинные — диопсид $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, геденбергит $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, авгит $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})\text{Ca}[\text{Si}, \text{Al}]_2\text{O}_6$, омфациит $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+}) (\text{Ca}, \text{Na}) [\text{Si}_2\text{O}_6]$, пижонит $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ca}) \times (\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})[\text{Si}_2\text{O}_6]$, фассаит $(\text{Mn}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+}) (\text{Ca}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$, йохансенит $(\text{Mn}, \text{Fe}) (\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, эгирин $\text{Fe}^{3+}\text{Na}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, жадеит $\text{AlNa}[\text{Si}_2\text{O}_6]$;

3) триклинные — волластонит $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$, пектолит $\text{NaCa}_2 \times [\text{Si}_3\text{O}_8\text{OH}]$, родонит $\text{Mn}_4\text{Ca}[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$.

Приведенные формулы выражают лишь основу химического состава пироксенов. В силу широко проявленного здесь изомор-

ТАБЛИЦА 12.3
Содержания катионов в пироксенах по позициям в формульных единицах*

Пироксен	M (2)		M (2) + M (1)	M (1)			T
	Ca	Na	Mg, Fe ²⁺	Mn, Cr, Ti	Fe ³⁺	Al	Al
Клиноэнстатит—клино-ферросилит Энстатит—ферросилит	0,00—0,12	0,00—0,05	2,00—1,65	0,00—0,5	—	0,00—0,24	0,00—0,24
	0,13—0,35	0,00—0,02	1,87—1,50	0,00—0,18	—	0,00—0,17	0,00—0,13
Пижонит	Mn—1,00	—	—	Mg—1,00	—	—	—
Канонит	0,36—0,84	0,00—0,14	1,64—0,90	0,00—0,15	—	0,00—0,30	0,00—0,24
Авгит	0,85—1,00	0,00—0,14	0,15—1,00	0,00—0,25	—	0,00—0,20	0,00—0,24
Диопсид—геденбергит	0,50—1,00	0,00—0,10	1,25—0,45	0,00—0,20	—	0,25—0,55	0,25—0,55
Фассаит	0,80—1,00	0,00—0,20	0,70—0,00	Mn—1,00—0,50	—	—	—
Йохансенит	0,00—0,35	1,00—0,50	0,00—0,65	0,00—0,15	1,00—0,50	0,00—0,10	0,00—0,05
Эгирин	0,51—0,85	0,49—0,15	0,51—1,00	0,00—0,10	0,49—0,15	0,00—0,25	0,00—0,20
Эгирин—диопсид Эгирин—геденбергит	0,00—0,25	1,00—0,75	0,00—0,35	0,00—0,01	0,00—0,10	1,00—0,75	0,00—0,005
Жадеит	0,35—0,85	0,60—0,15	0,30—1,10	0,00—0,05	0,00—0,20	0,60—0,15	0,00—0,20
Омфацит	—	1,00—0,95	0,10—0,00	Cr—1,00—0,95	—	—	—
Юрит	0,00—0,08	—	0,00—0,10	—	—	1,00—0,90	—
Слодумен	—	—	—	—	—	Li—1,00—0,9	—

* Таблица составлена И. В. Гинзбург по литературным данным, подчеркнутые цифры — количества главных компонентов.

Средний состав пироксенов из изверженных пород [Rankama K., Sahama Th. G., 1950], масс. %

Компонент	Ромбические		Моноклинные				
	Ультраосновные породы (19 ан.)	Нориты и габбро (10 ан.)	Щелочноземельные			Щелочные	
			Пироксениты и лерцолиты (7 ан.)	Габбро и нориты (30 ан.)	Сиениты и диориты (6 ан.)	Щелочные граниты и щелочные сиениты (9 ан.)	Нефелиновые сиениты (22 ан.)
SiO ₂	54,46	51,02	49,04	50,39	49,76	51,56	49,83
Al ₂ O ₃	2,4	3,84	4,65	3,95	5,04	2,26	2,31
Fe ₂ O ₃	0,53	1,37	1,49	1,73	3,28	19,95	24,20
FeO	8,07	15,47	5,08	9,20	7,46	7,07	6,02
MnO	0,07	0,40	0,17	0,19	0,30	0,76	0,62
MgO	31,52	21,59	17,60	15,15	12,55	2,66	1,55
CaO	1,72	5,70	20,19	17,82	18,89	6,60	4,17
Na ₂ O	0,15	0,20	0,05	0,18	1,24	8,39	10,37
K ₂ O		0,04	0,02	0,09	0,09	0,39	0,57
H ₂ O	0,76	0,27	1,44	0,82	0,73	0,32	0,32
TiO ₂	0,04	0,01	0,13	0,51	0,01	0,19	0,35
Cr ₂ O ₃	0,18	Н. о.	0,23	0,07	Н. о.	Н. о.	Н. о.
Сумма	99,90	99,91	100,09	100,10	99,35	100,15	100,31

физма реальный состав природных пироксенов оказывается значительно более сложным.

Некоторые из приведенных замещений фиксируются изменением параметра b элементарной ячейки пироксена. Так, в моноклинные кальциевых пироксенах замещение Mg^{2+} на Fe^{2+} увеличивает b , замещение Mg^{2+} на Al^{3+} уменьшает, а замена Si^{4+} на Al^{3+} еще больше уменьшает b [Lefevre C., 1969 г.] Значения b могут быть найдены по рефлексу 060. К. К. Христофоров и др. [1973 г.] показали, что по ИК-спектрам пироксенов можно оценить содержание элементов, замещающих Mg^{2+} и Si^{4+} . Л. Г. Кузнецова и Е. Е. Порошин [1977 г.] показали, что ИК-спектры диопсида и авгитов несут информацию о замещениях элементов, находящихся и в шестерной, и в четверной координации, в том числе замещениях типа $Ca^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$, Mg^{2+} , $Si^{4+} \rightarrow Ti^{4+}$ и др.

В пироксенах, как теперь стало известно, содержится огромное количество различных элементов-примесей (табл. 12.5). При процессах замещения пироксенов амфиболами и другими более поздними минералами эти количества микроэлементов с учетом масс изменяющихся пироксенов могут явиться одним из источников редкометального оруденения.

Принято считать, что при многообразии видов изоморфизма в пироксенах имеет место неограниченная смесимость конечных миналов изоморфных серий. Так, например, в известном справочнике о ромбических пироксенах говорится: «Ромбические пироксены образуют непрерывную серию, в которой полное взаимное замещение Mg и Fe^{2+} проявляется в пределах составов от $Mg_{100}Fe_0^{2+}$ до $Mg_{10}Fe_{90}^{2+}$ [Дир У. А. и др., 1965, с. 17]. В другом фундаментальном отечественном труде «Минералы» [1981 г., т. 3, вып. 2, с. 405] говорится: «Ромбические пироксены... представлены членами непрерывного изоморфного ряда энстатит $Mg_2[Si_2O_6]$ — ферросилит $Fe_2[Si_2O_6]$ ».

Однако в действительности в магматических породах распространенными минералами из ромбических пироксенов являются лишь энстатит, бронзит и гиперстен. Остальные члены этого ряда, очень редкие, свойственны метаморфическим породам, т. е. образуются в иных, отличных термодинамических условиях. Поэтому смесимость миналов $Mg_2[Si_2O_6]$ — $Fe_2[Si_2O_6]$ в магматических условиях по сути дела охватывает лишь половину этого гипотетического ряда (фиг. 12.6). Что же касается третьего компонента — $Mn_2[Si_2O_6]$, то в таком виде он в природе не известен, а примесь MnO в энстатите и ферросилите едва ли превышает 0,1 мол. %. Очень редок и канцит $MgMn[Si_2O_6]$.

Такую же картину мы можем наблюдать и в моноклинных сериях диопсид—эгирин, эгирин—геденбергит, жадеит—авгит, авгит—эгирин и т. д. Поэтому границы минеральных видов в группах пироксенов (фиг. 12.7) представляют собой искусственные построения, не отвечающие пределам смесимости соответствующих миналов в природе. Когда смесимость миналов резко уменьшается или исчезает, структура пироксенов перестраивается. Это можно видеть на примере Mg — Fe — Ca -пироксенов.

Смесимость миналов, кристаллизующихся в разных сингониях, даже в условиях магматического процесса ограничена. На фиг. 12.8 хорошо видно, что разрыв в смесимости между ромбической и моноклинной фазами даже в пироксенах глубинных пород очень велик. Это означает, что кальциевый компонент в ромбических пироксенах отсутствует и обе фазы — ромбический пироксен и авгит — выделяются самостоятельно. В лавах моноклинные фазы пижонита и авгита уже более взаиморастворимы. Поэтому можно ожидать, что в кристаллах авгита при распаде твердого раствора они будут обособляться.

Исследования состава и структуры пироксенов, выполненные в последние десятилетия, подтверждают это предположение. Так, показано [Champness P., Copley P., Lorimer G., 1974 г.], что клинопироксены, испытавшие медленное остывание, заключают в себе крупные обособленные ламели, в то время как в условиях быстрого охлаждения компоненты более равномерно

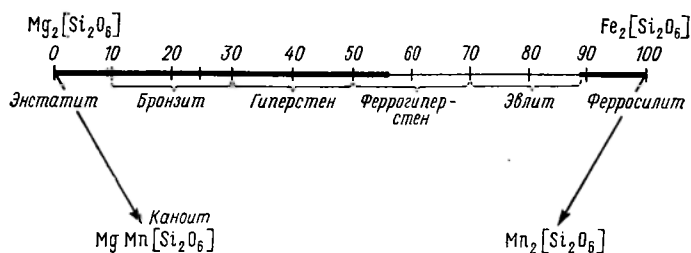
Элементы-примеси в пироксенах [по Ефимову А. Ф., Ганзеву А. А., Катаевой З. Т., 1973 г.], г/г

ТАБЛИЦА 12.5

Породы	Пироксен	Li	Rb	Be	$\Sigma TR + Y$	Zr	Sr	Ba	Sc
Основные	Пироксен	Сл.—50 15 (37)			10—500 140 (25)	5—800 130 (52)	Сл.—400 198 (39)	Сл.—400 94 (20)	10—3000 121 (58)
	Среднее в породе	15			117	100	440	300	24
	Высокотемпературный пироксен	30—360 180 (30)	Сл.—650 81 (28)	Сл.—38 11 (40)	20—500 300 (10)	700—21 100 2870 (33)	30—300 170 (22)		3—57 11 (37)
Щелочные	Низкотемпературный пироксен	10—120 70 (12)				400—5700 1550 (10)	10—2500 1570 (10)		3—60 18 (15)
	Среднее в породе	40	190	4,5	370		1130		
	Пироксен				Сл.—150 40 (17)	Сл.—200 84 (29)			10—450 86 (24)
Метамор- фические	Среднее в породе				120	200			10
Скарны	Пироксен			Сл.—19 19 (40)		10—50 60 (41)	15—530 107 (42)	1—44 13 (38)	Сл.—78 15 (49)

Продолжение табл. 12.5

Породы	Пироксен	V	Ti	Mn	Ni	B	Cs	Nb	Ta
Основные	Пироксен	300—650 250 (44)	300—11 400 5000 (160)	700—14 000 2500 (108)	50—220 140 (35)				
	Среднее содержание в породе	200	9000	2000					
	Высокотемпературный пироксен	100—2400 700 (14)	3300—10 000 6200 (42)	1500—177 000 5300 (39)		Сл.—60 20 (30)	3,5—340 20 (23)		
Шелочные	Низкотемпературный пироксен	500—8100 4000 (21)	1100—12 000 5500 (22)	900—5200 2100 (20)		17		70—5800 1040 (12)	30—800 220 (12)
	Среднее содержание в породе	70	4200				7		
	Пироксен		700—5800 1700 (49)	100—9000 1000 (15)					
Метаморфические	Среднее содержание в породе		4500	670					
Скарны	Пироксен	5—26 16 (10)	200—4600 2000 (67)	100—3700 2200 (68)		7—42 17 (56)			

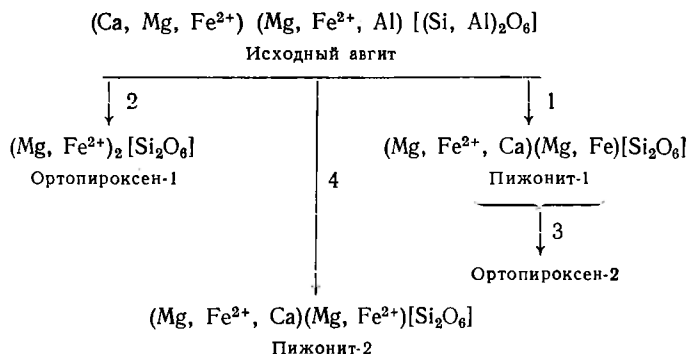


12.6. Смеси́мость фаз в системе $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6] - \text{Fe}_2[\text{Si}_2\text{O}_6] - \text{Mn}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ в моля́рных доля́х, %.

рассеяны по фазам. В ромбических пироксенах из изверженных пород такие ламели оказались состоящими из авгита.

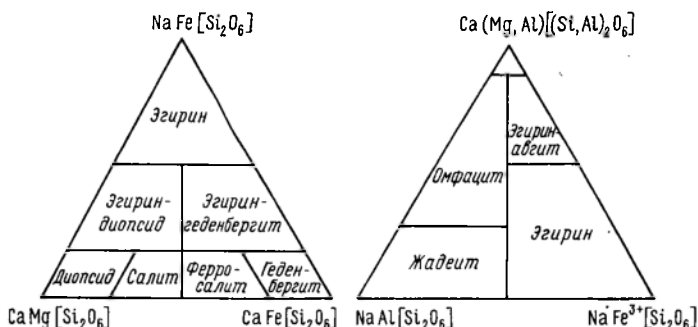
Г. Л. Норд и др. [Nord G. L., Heuer A. N., Lally J. S., 1976 г.] в матрице авгита, доставленного с Луны «Аполлоном-17», обнаружили с помощью электронного микроскопа пластинчатые вросстки пижонита, образовавшиеся в результате распада гомогенного твердого раствора авгит—пижонит.

И. Накайима и С. Хафнер [Nakajima Y., Hafner S. S., 1980 г.] исследовали методом рентгеновской дифракции явления распада авгита из феррогаббро Скаергардской интрузии. В кристаллах авгита было установлено наличие пяти фаз, различающихся составами, параметрами элементарной ячейки и ориентировкой относительной решетки хозяина-авгита. При этом схема распада исходного гомогенного авгита на вышеназванные компоненты — «миналы» может быть изображена следующим образом:



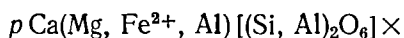
Можно думать, что после распада авгита на указанные фазы его состав упростился до устойчивого состояния, отвечающего диопсиду $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$.

Распад единой гомогенной структуры пироксенов вследствие ограниченной смесимости миналов и обособление выпавших

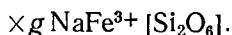


12.7. Границы минеральных видов в группе моноклинных пироксенов [Минералы, 1981 г., т. 3, вып. 2, с. 246].

фаз не всегда легко наблюдаемы. В то же время вероятность существования растворенных в матрице хозяина-растворителя «молекул» конечного состава находит себе подтверждение в широко распространенных процессах метасоматического замещения пироксенов. Так, магматогенный хибинский эгирин-авгит, замещаясь арфведсонитом, лепидомеланом, калиевым пектолитом [Барabanов В. Ф., 1977], в то же время все более обогащается эгириновой составляющей. Это дает основание допускать, что его состав представляет собой смесь двух «молекул» — авгитовой и эгириновой:

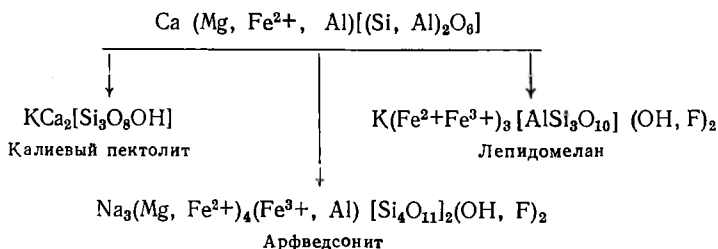


Авгитовая

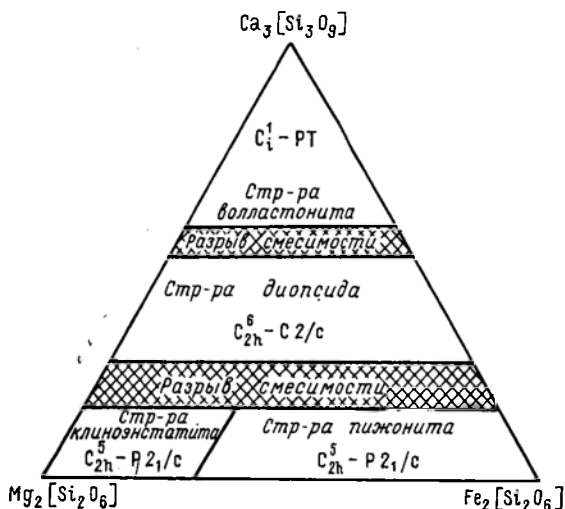


Эгириновая

В ходе постмагматического гидротермального изменения эти «молекулы» ведут себя по-разному. По авгитовой «молекуле» развиваются арфведсонит, калиевый пектолит и лепидомелан:



Эгириновая «молекула» подобного рода превращений не испытывает и постепенно накапливается в конечных продуктах изменения исходного пироксена.



12.8. Смесимость миалов в системе $Mg_2[Si_2O_6]$ — $Fe_2[Si_2O_6]$ — $Ca_3[Si_3O_9]$.

C_1^1 —PT — триклинная сингония, пинаковальный класс симметрии; C_{2h}^6 —C2/c — моноклинная сингония, призматический класс симметрии; C_{2h}^5 —P2₁/c — моноклинная сингония, призматический класс симметрии.

Все это подтверждает представление о пироксенах как минералах, высказанное В. И. Вернадским и С. М. Курбатовым [1937, с. 68]: «Минералы не являются определенными химическими соединениями, но являются нестехиометрической смесью определенных химических соединений». А еще раньше их предшественник М. В. Ерофеев писал [1870 г.]: «Кристалл не есть математическое неделимое неорганизованного вещества, а есть сrostок, куча таких неделимых... В некоторых случаях изменимость величин одноименных углов кристаллов какого-либо минерала, принадлежащих разным группам этого минерала, будут ли эти группы образованы на основании различия в химическом составе или на основании различия в физических свойствах их, также зависит от скучивания неделимых этих кристаллов» (разрядка моя.— В. Б.).

Итак, геохимическая история пироксенов может быть представлена следующим образом. Структура пироксенов задается составом катионов. Изменение термодинамических условий после кристаллизации пироксенов вызывает необходимость приведения структуры в соответствие с новыми условиями, необходимость ее упорядочения. Упорядочение структуры пироксенов сопровождается обособлением компонентов и последующим

распадом ее на отдельные, индивидуализированные молекулы — «миналы». Вростки в основной массе пироксена-хозяина обособившихся «миналов» — это завершение естественного процесса распада гомогенного твердого раствора на «молекулы», устойчивые при данных условиях. Подобно пертитам они могут, по видимому, быть крипто-, микро- и макровростками.

Что же касается упорядоченности катионов в структуре пироксенов, то она в настоящее время довольно точно устанавливается кристаллооптическим и рентгенометрическим методами [Morimoto N., Güven N., 1970 г.; Тарасов В. И. и др., 1975 г.], методом ЯГР [Ohashi H., 1973 г.] и др. В пироксенах с упорядоченной структурой параметры a_0 , b_0 , c_0 , β закономерно изменяются в зависимости от состава.

Подобно всем другим минералам состав и свойства пироксенов типоморфны. Еще не настало время говорить о связи всех особенностей состава и свойств этих минералов с условиями их генезиса, однако некоторые черты типоморфизма уже сейчас очевидны. Так, обращает на себя внимание геохимическая роль Са в пироксенах. Подобно ортосиликатам в ромбических пироксенах глубинных пород Са отсутствует. В пироксенах вулканических пород (авгиты, пижониты) роль Са резко возрастает. В скарнах (диопсиды, волластониты) она становится очень важной или доминирующей.

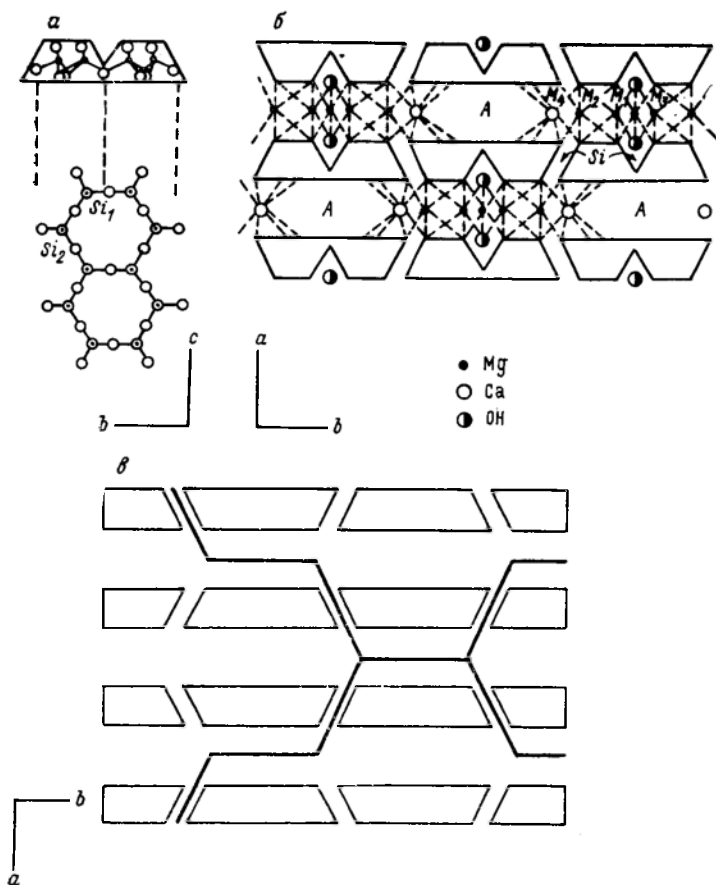
Известны и другие проявления типоморфизма пироксенов. Так, И. А. Малахов [1981 г.] показал, что повышенные количества фассаитового компонента в пироксенах Платиноносного пояса свидетельствуют о проявившихся здесь процессах метасоматоза. А состав моноклинных пироксенов в целом и соотношение в них $Al^{IV} : Al^{VI}$ могут служить критерием глубины их кристаллизации.

И. В. Гинзбург [1973 г.] показала, что размеры объема ячейки пироксенов могут служить показателем происходящих в пироксенах изоморфных замещений и их структурных превращений.

АМФИБОЛЫ

Состав амфиболов еще более сложный и непостоянный, чем у пироксенов. Сложность состава этой очень распространенной группы минералов выражается уже в том, что отношение Са : (Mg, Fe) в них равно 2 : 5, а не 1 : 1, как в пироксенах. В амфиболах всегда присутствуют две группы ОН, часто замещающиеся F или Cl. Для амфиболов более обычны такие элементы-примеси, как Ti, Zr, V, Sn, щелочи и др.

В настоящее время состав и структура многих амфиболов хорошо изучены [Ghose S., 1965 г.; Kawahara A., 1974 г.; Leake B., 1971 г. и др.], и это позволило понять и объяснить некоторые особенности химизма амфиболов. Как видно из фиг. 12.9, основу



12.9. Структура амфиболов.

a — кремнекислородная лента $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ в проекции на (100); *б* — положение катионов в структуре моноклиновых амфиболов (Si_1 и Si_2 — тетраэдрические позиции); *в* — направление спайности в проекции на (001).

амфиболов составляют сдвоенные цепочки кремнекислородных тетраэдров $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$, тянущиеся параллельно $[001]$. В поперечном сечении они образуют блоки, поочередно повернутые в ту или другую сторону и связанные между собой катионами, занимающими октаэдрические позиции M_1, M_2, M_3, M_4 и позицию с десятиерной координацией A .

Распределение катионов по указанным позициям управляется четырьмя законами [Ghose S., 1965 г.]: размером катионов, компенсацией заряда, ролью сильно поляризующих катионов и ролью OH-ионов. Так, позиция M_4 , имеющая искаженную шестерную или восьмерную координацию, позволяет быть занятой

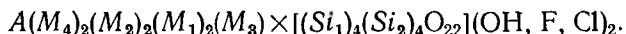
такими относительно крупными катионами, как Ca^{2+} и Na^+ . Закон компенсации проявляется в том, что если, например, позиция M_4 занимает одновалентным ионом (Na^+ , Li^+), то соседняя M_2 — трехвалентным (Al^{3+} или Fe^{3+}). Сильно поляризующие катионы, у которых существенно ковалентные связи с О, преимущественно локализуются в позиции M_4 .

Роль групп ОН состоит в том, что они, строя часть бруситового слоя с катионами в позициях M_3 и M_1 , усиливают анионный заряд кремнекислородной ленты в местах ее сочленения из двух пироксеновых цепочек $[\text{Si}_2\text{O}_6]$.

В амфиболах имеется также две тетраэдрические позиции Si_1 и Si_2 . Распределение катионов в них управляется следующими законами. В позиции Si_1 три О из четырех являются общими для соседних кремнекислородных тетраэдров. В позиции Si_2 общими с соседними тетраэдрами являются лишь два О. Далее, когда в позицию А входит щелочной катион, в позицию Si_1 становятся Al^{3+} . Наконец, когда в M_4 входит крупный катион, Si_2 -тетраэдр стремится повернуться против часовой стрелки; когда же позицию Si_1 занимает Al^{3+} , Si_1 -тетраэдр вращается по часовой стрелке.

Таким образом, структура амфиболов не инертна, она, подобно тому, что мы уже видели у пироксенов, чутко реагирует на изменение химизма среды.

Структурная формула амфиболов имеет вид



С учетом сказанного картина заселенности структурных позиций наиболее распространенных амфиболов представлена в табл. 12.6.

Сложная и мобильная кристаллохимическая структура амфиболов, наличие многообразных позиций способствуют широкому проявлению изоморфных замещений. Поэтому многие амфиболы связаны между собой взаимопереходами. Некоторые из них видны из сопоставлений конечных членов, приведенных в табл. 12.6. Схема изоморфных замещений в ряду щелочных амфиболов глаукофан—рибекит—арфведсонит показана на фиг. 12.10. Из этой схемы видно, что рибекит и глаукофан позицию А имеют вакантной, и только в арфведсоните она заполняется Na.

Предложенные схемы изоморфизма в значительной мере условны. Реальные амфиболы обнаруживают ограниченную смешимость конечных миналов, подобную тому, что мы видели у оливинов и пироксенов. Действительно, как показали детальные исследования М. Росса и др. [Ross M. et al., 1969 г.; Сапегон К. Л., 1971 г. и др.], в куммингтоните, антофиллите, жедрите, роговой обманке, актинолите, тремолите из сланцев, вулканитов, амфиболитов, гнейсов, габбро и эклогитов структуры распада весьма обычны. Тонкие пластины примерно в 1 мкм,

ТАБЛИЦА 12.6
Схема распределения катионов по позициям в важнейших амфиболах

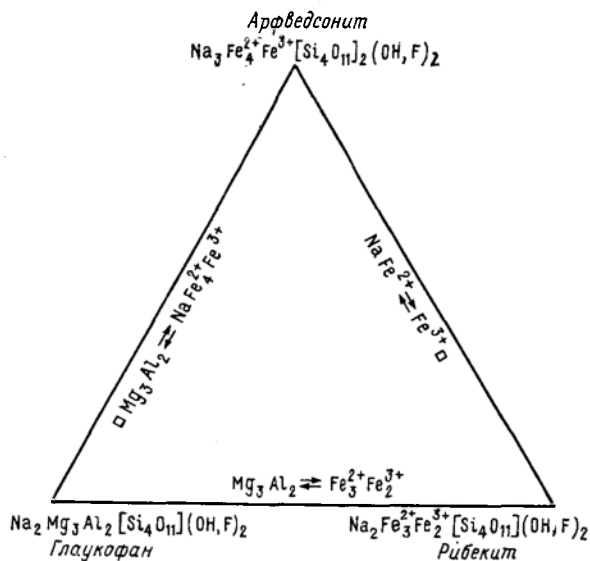
Название амфибола и его формула	M_4	M_3	$M_1 + M_2$	A	Si_1	Si_2
Ромбические						
Антофиллит $(Mg, Fe^{2+})_7[Si_8O_{22}](OH, F)_2$	Fe^{2+}	Mg^{2+}	$Mg^{2+} > Fe^{2+}$	—	Si	Si
Холмквистит $Li_2(Mg, Fe^{2+})_3(Al, Fe^{3+})_2 \times [Si_8O_{22}](OH, F)_2$	Li+	Al^{3+}, Fe^{3+}	$Mg^{2+} > Fe^{2+}$	—	Si	Si
Жедрит $(Mg, Fe^{2+})_{6-5}Al_{1-2}[Si_6Al_2O_{22}] \times (OH, F)_2$	Fe^{2+}	Mg^{2+}	Mg^{2+}, Al^{3+}	—	$Al^{1/2}, Si^{1/2}$	Si
Моноклинные						
Куммингтонит $(Mg, Fe^{2+})_7[Si_8O_{22}](OH, F)_2$	Fe^{2+}	Mg^{2+}	$Mg^{2+} > Fe^{2+}$	—	Si	Si
Грюнерит $(Fe, Mg)_7[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$	Fe, Mg			—	Si	Si
Тремолит $Ca_2(Mg, Fe)_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$	Ca			—	Si	Si
Актинолит $Ca_2(Mg, Fe^{2+})_5[Si_6O_{22}](OH, F)_2$	Ca^{2+}	$Fe^{2+} > Mg^{2+}$	$Mg^{2+} > Fe^{2+}$	—	Si	Si
Обыкновенная роговая обманка $(Ca, Na, K)_{2-3}(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al)_5[Si_6(Si, Al)_2 \times O_{22}](OH, F)_2$	Ca^{2+}	$Fe^{2+} > Mg^{2+}$	$Mg^{2+} > Fe^{3+}$ (Al^{3+}, Fe^{3+})	Na, K	$Al^{1/2}, Si^{1/2}$	Si
Эденит $NaCa_2(Mg, Fe^{2+})_5[Si_7AlO_{22}](OH, F)_2$	Ca^{2+}	$Fe^{2+} > Mg^{2+}$	$Mg^{2+} > Fe^{2+}$	Na	$Al^{1/4}, Si^{3/4}$	Si

Паргасит—феррограсингит $\text{Na Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_4(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}](\text{OH}, \text{F}_2)$	Ca^{2+}	$\text{Fe}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mg}^{2+} > \text{Fe}^{3+2/3} \\ (\text{Al}^3 + \text{Fe}^{3+})^{1/3} \end{array} \right\}$	Na	$\text{Al}^{1/2}, \text{Si}^{1/2}$	Si
Барквинит $(\text{Na}, \text{K})\text{Ca}_2\text{Fe}_2^{2+}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+})_3[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}](\text{OH}, \text{F})_2$	Ca^{2+}	Fe^{2+}	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+2/3} \\ (\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+})^{1/3} \end{array} \right\}$	Na, K	$\text{Al}^{1/2}, \text{Si}^{1/2}$	Si
Глаукофан $\text{Na}_2\text{Mg}_5\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{22}](\text{OH}, \text{F})_2$	Na+	Al^{3+}	Mg^{2+}	—	Si	Si
Рибекит $\text{Na}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_6\text{O}_{22}](\text{OH}, \text{F})_2$	Na+	Fe^{3+}	$\text{Mg}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$	—	Si	Si
Катофорит $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Al}) \times \times [\text{Si}_7\text{AlO}_{22}](\text{OH}, \text{F})_2$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}^{1/2} \\ \text{Ca}^{1/2} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} (\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+})^{1/2} \\ (\text{Fe}^{2+} > \text{Mg}^{2+})^{1/2} \end{array} \right\}$	$\text{Mg}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$	Na	$\text{Al}^{1/4}, \text{Si}^{3/4}$	Si
Арфведсонит—эккерманит $(\text{Na}, \text{Li})_{2-5} \times \times \text{Ca}_{9-5}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_3[\text{Si}_7\text{AlO}_{22}] \times \times (\text{OH}, \text{F})_2$	$\left\{ \begin{array}{l} (\text{Na}^{+}, \text{Li}^{+})^{3/4} \\ \text{Ca}^{2+1/4} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} (\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+})^{3/4} \\ (\text{Fe}^{2+} > \text{Mg}^{2+})^{1/4} \end{array} \right\}$	$\text{Mg}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$	Na	$\text{Al}^{1/4}, \text{Si}^{3/4}$	Si
Керсутит $(\text{Na}, \text{K})\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})\text{Ti} \times \times [\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}](\text{OH}, \text{F}, \text{O}_2)$	Ca^{2+}	$\text{Fe}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$	$\text{Ti}^{4+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$	Na, K	$\text{Al}^{1/2}, \text{Si}^{2/2}$	Si

Триклинные

Энигматит* $\text{Na}_2\text{Fe}_6\text{Ti}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\text{O}_2$

* Триклинный энигматит, идентичный коэситу [Шлюкова З. В., 1963 г.], близок по свойствам к щелочным амфиболом и тесно с ними ассоциирует. В виде фазы $\text{NH}_4(\text{Fe}_{10}^{2+}\text{Ti}_2)\text{Si}_{12}\text{O}_{40}$ синтезирован в 1969 г. [Thompson R. N., Chisholm J. E., 1969 г.], в виде фазы $\text{Na}_2\text{Fe}_6\text{Si}_6\text{O}_{30}$ — примерно в это же время [Lindsley D. H., 1971 г.]. Элементарная ячейка определена на образцах из Хибин и Гренландии [Kelsey C. H., 1964 г.]. Состав ее, вычисленный из 17 анализов, был подтвержден Р. Томсоном и Дж. Хисхольмом [1969 г.]. Кристаллическая структура энигматита расшифрована в 1971 г. [Capillo E. et al., 1971 г.]. В старых работах [Вернадский В. И., Курбатов С. М., 1937], энигматит рассматривался как триклинный амфибол.



12.10. Схема изоморфных замещений в ряду щелочных амфиболов глаукофан—рибекит—арфведсонит.

ориентированные параллельно (101) или (100) амфибола-хозяина, в большинстве роговых обманок, тремолитов и актинолитов оказались вростками куммингтонита, в бедном Na и Al антофиллите — вростками жедрита, в богатом Na и Al жедрите — вростками антофиллита. Росс и другие пришли к заключению, что такие структуры свидетельствуют о разрыве в смесимости между богатыми и бедными Ca моноклинными амфиболами, а также между ромбическими антофиллитом и жедритом. Электронным зондом К. Л. Камерону [1971 г.] удалось установить разрыв смесимости между куммингтонитом и антофиллитом и значительный разрыв смесимости между актинолитовым и куммингтонитовым твердыми растворами.

Таким образом, подобно пироксенам в амфиболах проявляются ограниченная смесимость компонентов, разрывы в изоморфных сериях, существование обособленных фаз. Интересно отметить, что Н. Сундиус [Sundius N., 1933 г.] полвека назад указывал на отсутствие смесимости в традиционно принятых «изоморфных сериях» актинолит — тремолит, куммингтонит — грюнерит, антофиллит — жедрит.

Средний химический состав амфиболов из важнейших изверженных пород приведен в табл. 12.7. Она показывает вполне заметную закономерность: в амфиболах серии габбро—диориты — граниты растет содержание SiO_2 , FeO , MgO , MnO , Na_2O , K_2O и уменьшается количество Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 и H_2O . Содержание CaO остается примерно одинаковым. Амфиболы щелочных

ТАБЛИЦА 12.7

Средний химический состав амфиболов из некоторых
изверженных пород [Rankama K., Sahama Th. G., 1952 г.], масс. %

Компонент	Габбро (10 ан.)	Дiorиты (24 ан.)	Граниты (9 ан.)	Щелочные граниты (4 ан.)	Сиениты и нефелино- вые сиениты (23 ан.)
SiO ₂	44,88	45,83	47,99	49,29	41,41
Al ₂ O ₃	10,83	10,13	6,27	2,26	7,55
Fe ₂ O ₃	4,85	4,73	3,24	18,70	8,21
FeO	10,19	10,59	11,23	17,12	22,19
MnO	0,09	0,15	0,25	1,25	0,85
MgO	12,87	13,28	14,18	0,55	2,95
CaO	12,18	11,43	12,91	2,51	7,61
Na ₂ O	1,44	1,58	1,69	6,79	4,48
K ₂ O	0,39	0,48	0,67	0,56	1,79
H ₂ O	1,49	1,32	0,97	0,88	1,02
TiO ₂	0,80	0,34	0,46	0,32	1,64
P ₂ O ₅	Н. о.	Н. о.	0,04	Н. о.	0,11
F	Н. о.	0,06	0,03	0,05	0,06
Сумма	100,01	99,92	99,93	100,28	99,87

пород резко обогащены FeO, Fe₂O₃, TiO₂ и щелочами при столь же резком падении в их составе MgO и CaO. Не случайна поэтому редкость природных кристаллов эккерманита NaNa₂Mg₄AlSi₃O₂₂(OH)₂ и рихтерита NaCaNaMg₅Si₈O₂₂(OH)₂, образующихся, по-видимому, лишь при необычных в природе сочетаниях высоких концентраций Na и Mg [Phillips R., Rowbotham G., 1968 г.]. Важнейшие элементы-примеси в амфиболах показаны в табл. 12.8.

Подобно другим минералам, состав и свойства амфиболов типоморфны. Так, Б. Э. Лик [Leake B. E., 1967 г., 1971 г.] показал, что количество Ti в роговых обманках может быть использовано для оценки температуры их кристаллизации, а содержание Al^{VI} — для оценки давления.

Г. Кауфман [Kauffman G., 1963 г.] обнаружил ряд зависимостей свойств моноклинных амфиболов от состава. Так, повышение содержания в них Na и Al вызвало увеличение межплоскостных расстояний. Увеличение содержания Fe и Na снижает температуру эндотермической реакции при 1100 °С. При повышении содержания Fe растет светопреломление и интенсивность окраски. При увеличении глиноземистости уменьшается 2V. Угол погасания *cNg* растет с повышением количества Na.

Интересные данные по типоморфизму амфиболов можно найти в работах Ю. П. Мельника и В. Л. Оноприенко [1969 г.], И. А. Зотова и Г. А. Сидоренко [1968 г.], Е. В. Ф. Де Ровера [1978 г.], Л. Л. Перчука [1971 г.], Н. П. Виноградовой [1981 г.] и др.

ТАБЛИЦА 12.8
Элементы-примеси в амфиболах [Ефимов А. Ф., Ганзеев А. А., Катаева З. Т., 1973 г.], г/г

Породы	Амфибол	Li	Rb	Be	ΣTR + Y	Zr	Sr
Основные	Амфибол					$\frac{10-140}{47 (11)}$	$\frac{10-1000}{310 (16)}$
	Среднее содержание в породе					100	440
Щелочные	Высокотемпературный амфибол	$\frac{500-8000}{1340 (50)}$	$\frac{\text{Сл.}-300}{101 (36)}$	$\frac{\text{Сл.}-70}{24 (51)}$	$\frac{10-500}{200 (12)}$	$\frac{40-4500}{800 (44)}$	$\frac{50-1280}{960 (24)}$
	Низкотемпературный амфибол	$\frac{320-12\ 000}{3160 (18)}$		$\frac{\text{Сл.}-146}{88 (14)}$		$\frac{800-5900}{1490 (15)}$	$\frac{20-1450}{723 (13)}$
	Среднее содержание в породе	40	190	4,5	370	384	1130
Гранитоиды	Амфибол	$\frac{5-49}{15 (15)}$		$\frac{1-1,4}{7,8 (16)}$			$\frac{\text{Сл.}-890}{197 (13)}$
	Среднее содержание в породе	40		5,5			300
Метаморфические	Амфибол				$\frac{\text{Сл.}-190}{90 (42)}$	$\frac{\text{Сл.}-370}{140 (44)}$	$\frac{15-230}{45 (28)}$
	Среднее содержание в породе				120	200	450
Скарны	Амфибол			$\frac{\text{Сл.}-14}{3 (10)}$			

Продолжение табл. 12.8

Породы	Амфибол	Ba	Sc	V	Ti	Mn	Zn
Основные	Амфибол		30—800 80 (15)		2600—17 000 10 100 (46)	1100—5700 2200 (41)	
	Среднее содержание в породе		24		9000	2000	
Щелочные	Высокотемпературный амфибол	30—650 570 (21)	7—57 23 (63)		2200—30 000 7800 (68)	2600—24 900 7300 (56)	
	Низкотемпературный амфибол		8—42 26 (20)	20—71 26 (10)	2800—13 000 7000 (38)	2700—42 700 9800 (25)	2600—9300 5700 (16)
	Среднее содержание в породе	1600		70	4200		85
Гранитоиды	Амфибол				4200—12 000 8000 (26)	900—8000 3500 (20)	
	Среднее содержание в породе				2300	600	
Метаморфические	Амфибол	10—485 150 (32)	Сл.—300 77 (44)		100—7500 4400 (127)	500—8200 4200 (42)	
	Среднее содержание в породе	800	10		4500	670	
Скарны	Амфибол	10—400 140 (15)	5—160 33 (11)		300—6000 1400 (26)	1000—5800 4100 (10)	

Породы	Амфибол	РЬ	В	Cs	Ni	Cu	Nb	Ta
Основные	Амфибол							
	Среднее содержание в породе							
Щелочные	Высокотемпературный амфибол		Сл.—200 30 (40)	3—70 29 (31)			10—1400 340 (28)	1—200 50 (28)
	Низкотемпературный амфибол	100—1800 600 (10)					50—7800 1220 (13)	2—150 55 (13)
	Среднее содержание в породе	18	17	7			100	8
Гранитоиды	Амфибол					15—72 30 (17)		
	Среднее содержание в породе					20		
Метаморфические	Амфибол			25—60 40 (20)	23—140 70 (10)			
	Среднее содержание в породе			100	100			
Скарны	Амфибол							

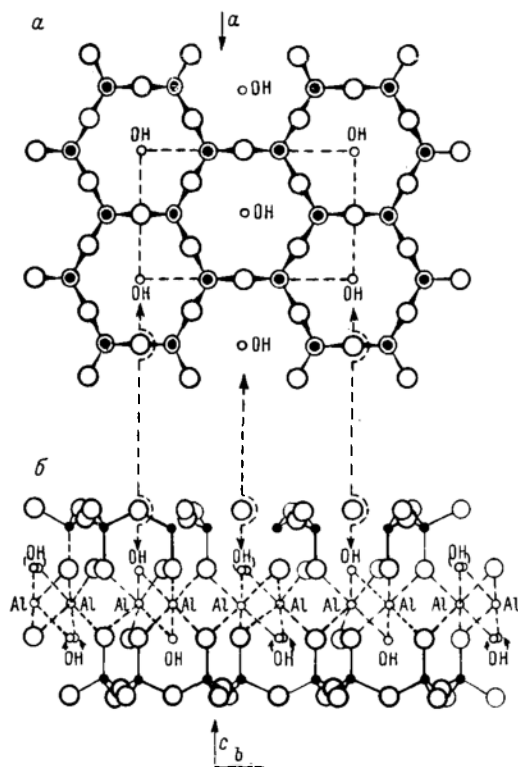
ГЕОХИМИЯ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ: СЛЮДЫ, ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ, КВАРЦ

...Мы будем называть минералом определенный индивидуализированный молекулярный продукт природных химических реакций.

В. И. Вернадский, 1923

СЛЮДЫ

Если внешний вид минералов этой широко распространенной в природе группы уже минералам XVIII в. позволил выделить слюды с их характерной совершенной спайностью в одно семейство, то химизм слюд начинает правильно объясняться



13.1. Фрагменты структуры слюды [Брэгг У., Кларингбулл Г., 1969 г.].

a — отдельный слой гексагональной сетки из кремнекислородных тетраэдров с ионами гидроксила, расположенными в плоскости вершин тетраэдров и центре каждого гексагонального кольца; *b* — вид сбоку на два подобных слоя с направленными внутрь вершинами тетраэдров образованного двойного силикатного слоя. Показана относительная ориентировка слоев и места расположения атомов Al (или Mg) между ними.

лишь в последние десятилетия, после того как удалось расшифровать и объяснить особенности структуры слоистых силикатов.

Фрагменты структуры слюды показаны на фиг. 13.1.

Состав важнейших слюд может быть выражен следующим образом:

	Группа биотита
Биотит	$K(Mg, Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$
Флогопит	$KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$
Лепидомелан	$K(Fe^{2+}, Fe^{3+})_3[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$
Сидерофиллит	$KFe_3^{2+}[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$

	Группа мусковита
Мусковит	$KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$
Парагонит	$NaAl_2[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$
Фуксит	$K(Al, Cr)_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$
Лепидолит	$KLi_{1.5}Al_{1.5}[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$
Тайннолит	$KLiMg_2[Si_4O_{10}](OH, F)_2$
Циннвальдит	$KLiFe^{2+}Al[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$

В настоящее время общая картина изоморфизма в слюдах группы биотита может быть представлена следующей схемой:

K	Mg ₃	[AlSi ₃ O ₁₀]	(OH) ₂
Na			
Ca	Fe ²⁺	Ti	F
Rb	Fe ³⁺	Zr	Cl
Ba	Ti	B	
	Cr		
Sr	Mn	S*	
	Li		
Cs	V		
Pb	Ni		
	Co		
Ag	Zn		
	Nb		
	Ta		
	Sn		
	Ga		
	Cu		
	Zr		

* В биотите из меднопорфировых месторождений Аризоны, США, установлено содержание S от 100 до 350 г/т [Banks N., 1973 г.].

Конкретные виды возможных замещений при этом могут быть изображены следующими схемами [Orliac M. et al., 1971 г.; Урасин М. А., 1974 г.; Stone W., Sanz J, 1980 г.]:

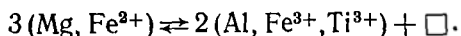
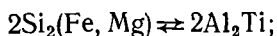
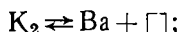
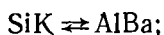


ТАБЛИЦА 13.1

Среднее содержание некоторых элементов в биотитах гранитоидов
СССР [Ljachowitsch W. W., 1977 г.], г/т

Элемент	Грано- диориты	Биотитовые граниты	Лейкократо- вые граниты	Интрузивные граниты	Рудоносные граниты
W	1,5	6,8	13,7	7,2	10,0
Mo	4,4	5,8	9,8	6,0	82—310
Sn	41,5	66,8	71,0	16,5	150—400
Nb	93,4	148,1	198,2	148,6	234—2450
Ta	9,8	16,8	14,2	15,3	24,0

Причины обогащения биотитов теми или иными элементами и форма нахождения многих из них в этой слюде остаются слабо изученными. Ниже приводятся некоторые относящиеся к этой проблеме сведения из сообщений последних десятилетий.

Ю. Л. Капустин и Т. А. Капитонов [1972 г.], исследуя слюды гранитов, пегматитов и метасоматитов Украины, Карелии, Кольского полуострова, Урала и Сибири, пришли к заключению, что в слюдах происходит накопление тех редких элементов, которые содержатся во вмещающих породах. При этом Li, Rb, Cs, Sr, Ba, Be и Ti входят в структуру слюды, замещая в ней K, Mg, Al, Fe, Si. А такие элементы, как U, Th, TR, Zr, Ta, Nb и частично Ti, находятся в виде микровключений соответствующих минералов.

В. В. Ляхович [Ljachowitsch W. W., 1977 г.] своими работами подтвердил ранее отмечавшийся факт, что повышенное содержание в биотите Ta, Nb, Sn, Be, W и других элементов является указанием на рудоносность соответствующих интрузий. Он показал, что средние содержания ряда рудных элементов в биотитах из разных гранитоидов резко возрастают в породах рудоносных (табл. 13.1). По данным Ляховича, биотит автохтонных гранитов по сравнению с интрузивными гранитами содержит больше Nb, Ta, TR, Ga, Rb, Zr и меньше W, Mo, Sn, Cu, Bi, Sc, Cs, Be и Th.

В рудоносных интрузиях содержание Sn в слюдах порой оказывается столь высоким (до 1700 г/т), что слюды цвиттеров рассматриваются как источник рудного олова [Sansonì G., 1973 г.].

Что касается формы нахождения элементов-примесей в слюдах группы биотита, то Г. Б. Левашев и И. И. Малков [1973 г.] полагают, что преимущественной формой нахождения Sn в слюдах является изоморфное состояние, ибо на долю касситерита в биотите падает не более 10,4 % суммарного Sn, а в мусковите — до 3,5 %.

Исследуя рентгенодифрактометрическим методом и методом ДТА медистый гидробиотит из Укапаринга (Южная

Породы	Rb	Cs	Ba	Ti	Li	Mn
Щелочные *	$\frac{10-2500}{1200 (13)}$	$\frac{43-124}{103 (14)}$	$\frac{100-5100}{1100 (18)}$	$\frac{2400-26000}{16500 (48)}$	$\frac{500-14000}{1110 (32)}$	$\frac{1600-13000}{6700 (38)}$
Гранитоиды разных регионов	$\frac{300-3900}{1250 (16)}$		-----	$\frac{8900-22000}{18100 (27)}$	$\frac{100-10300}{1110 (38)}$	$\frac{400-6700}{2600 (20)}$
Pb						
Гранитоиды Забайкалья по комплек- сам:						
даурский	430-450	26	1	16200-18300	190-230	2200-2600
кыринский	430-1600	38-320	4-105	13200-38100	250-1680	1900-9100
сохондин- ский	510-1000	37-280	6-26	21300-31200	400-1170	1400-7600
харалгин- ский	630-2300	95-240	70-160	14800-46200	1020-3000	4100-6900
шахтмин- ский	150-840	2-100	1-21	17100-35400	130-480	300-6700
борщевочный	300-2850	24-560	2-28	7200-23300	350-4000	2000-8900
кукульбей- ский	630-5450	42-1240	2-250	4000-25200	570-7600	1700-10000
Ba						
Метаморфи- ческие раз- ных регионов **		-----	$\frac{100-4000}{1600 (38)}$	$\frac{6000-32000}{15600 (58)}$		$\frac{200-3600}{1000 (25)}$
Pb						
Тюрингские метаморфи- ческие ***		4,5	300-3000	9500-18000		1100-4135

* Кроме того: Sr — $\frac{20-720}{600 (20)}$, Sc — $\frac{-72}{22 (38)}$, В — $\frac{Сл.-80}{10 (10)}$.

** Кроме того: Sr — $\frac{20-230}{45 (34)}$, Sc — $\frac{Сл.-55}{32 (36)}$, В — $\frac{23-50}{39 (20)}$.

*** Кроме того: Sr — 17-48.

В числителе — пределы колебаний, в знаменателе — среднее, в скобках — число

Австралия), содержащий до 3 % Си, К. Хэнли и Н. Браун [Henley C., Brown N., 1974 г.] установили, что эта слюда представляет собой неупорядоченное смешаннослойное образование, в котором количество вермикулитовых слоев достигает 40 %. Си прочно входит в межслоевые позиции вермикулита и с трудом поддается кислотному выщелачиванию.

Количественно состав элементов-примесей в биотитах в целом показан в табл. 13.2.

ТАБЛИЦА 13.2

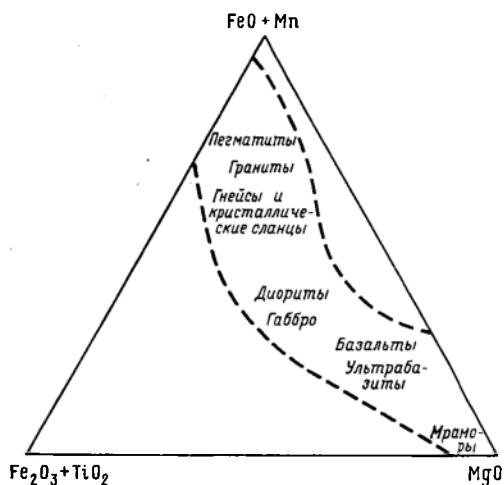
Элементы-примеси в железисто-магнезиальных слюдах, г/т

V	Ni	Nb	Ta	Zr	Be	Источник
		110—850 390 (27)	10—350 40 (27)	40—500 60 (17)	Сл.—25 8 (21)	
						[Ефимов и др., 1973 г.]
10—720 300 (15)	5—670 22 (12)	6—1130 148 (320)	7—130 12 (320)			
Zn	Sn	W				
290—310 110—1500 220—540	4—5 9—250 12—74	90—270	1—50	130—640	0,55 0,6—7,4 0,5—4,1	[Козлов В. Д. и др., 1978 г.]
630—790	70—400		1—26		9,0—11,0	
140—510	45—29	11—100	1—5	37—620	0,6—2,8	
370—1160 300—2400	15—360 32—280	80—1000 30—1000	1,5—13 1,1—56	50—570 50—1300	0,6—6,5 1,8—23	
V	Ni			Сл.—450 180 (57)		
300—3500 2000 (11)	40— 150 (17)					[Ефимов и др., 1973 г.]
		Cr	Co	Cu		
95—246	44—305	35—535	25—46	19—88	1,5—2,3	

анализов.

В результате проявления указанных факторов содержание даже главных компонентов в биотитах из разных пород колеблется в огромных пределах, масс. %:

SiO ₂ — 33,09—42,24	CaO — 0,00—1,52
TiO ₂ — 0,02—5,14	K ₂ O — 6,55—9,83
Al ₂ O ₃ — 11,82—20,52	Na ₂ O — 0,15—2,67
Fe ₂ O ₃ — 0,0n—19,94	Li ₂ O — 0,00—1,90
MgO — 0,0n—13,45	F — 0,00—5,00
FeO — 5,05—30,16	H ₂ O — 0,60—5,03
MnO — 0,0n—1,01	



13.2. Колебания химического состава флогопитов и биотитов в зависимости от типа материнских пород [Heinrich E. W., 1946 г.; Engel A. E. J., Engel C. G., 1960 г.]

Эти колебания, как уже отмечалось, довольно четко связаны с химизмом материнских пород (фиг. 13.2).

Многочисленными наблюдениями в природе установлено, что в подавляющем большинстве случаев биотит является более ранним, чем мусковит, минералом.* В гранитоидах, в пегма-

ТАБЛИЦА 13.3

Средний химический состав биотита и мусковита из гранитных пегматитов [Rankama K., Sahama Th. G., 1952 г.], масс. %

Окисел	Биотит (51 ан.)	Мусковит (37 ан.)
SiO ₂	36,46	44,95
Al ₂ O ₃	17,15	33,51
Fe ₂ O ₃	8,17	1,76
FeO	14,46	0,64
MnO	0,56	0,05
MgO	8,70	0,81
CaO	0,98	0,37
Na ₂ O	0,91	1,32
K ₂ O	8,23	10,47
H ₂ O	2,87	5,30
TiO ₂	1,25	0,41
F	0,18	0,13
Сумма	99,92	99,72

* Свободная энергия образования мусковита из элементов [Baryan R., 1964 г.] $\Delta F^{\circ}_{298,15} = -1330,1 \pm 1,3$, а фторфлогопита — $1438,1 \pm 1,2$ ккал/моль. Значение свободной энергии показывает, что в этих условиях фторфлогопит более устойчив, чем мусковит.

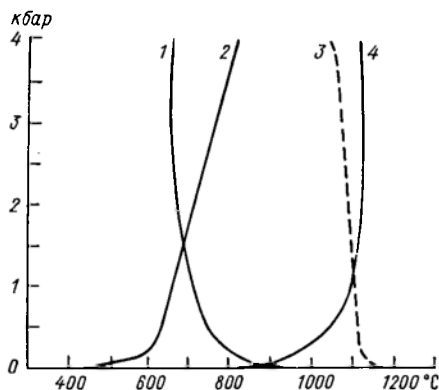
титах, в грейзенах отчетливо прослеживаются процессы замещения ранних железистых слюд более поздними глиноземистыми.* Но замещение это означает весьма существенное перераспределение минерального вещества. Это видно из сопоставления усредненных составов биотита и мусковита гранитных пегматитов (табл. 13.3).

Из приведенных данных следует, что превращение биотита в мусковит сопровождается высвобождением огромных количеств окислов Fe, Mg, Mn, Ti, Ca и поглощением значительных количеств кремнезема, глинозема, щелочей и воды. Перераспределяются при этом, конечно, и редкие рассеянные элементы, входящие в состав слюд. Так, Sn, по-видимому, в основном высвобождается в виде касситерита, Ce, Th и Р дают монацит и ксенотим, Ti — рутил и сфен, TR, Nb и Ta — самарскит и другие ниобаты, Zr — циркон, F и Р — флюорит и апатит. И т. д.

Состав слюд не остается раз навсегда заданным, неизменным.

В. В. Закруткин и М. В. Григоренко [1968 г.] на основании обзора более 400 химических анализов биотитов из метаморфических пород пришли к заключению, что с повышением степени метаморфизма в биотитах повышается количество Ti и K и понижается содержание Na. Особенно резкие изменения в составе биотитов наблюдаются при переходе пород от амфиболитовой фации к гранулитовой (в расчете на 24 O):

	Ti	K	Na
Амфиболитовая	0,22	1,61	0,11
Гранулитовая	0,48	1,82	0,08



13.3. Соотношение кривых устойчивости флогопита (биотита) 4 [Yoder H. S., Eugster H. P., 1954 г.] и мусковита 2 [Yoder H. S., Eugster H. P., 1955 г.] с минимальной кривой плавкости гранита 1 [Bowen N. L., Tuttle O. F., 1953 г.] и предполагаемой кривой плавкости базальта 3 [Yoder H. S., Eugster H. P., 1954 г.].

* Минимальное давление для кристаллизации первичного магматического мусковита оценивается примерно в 3 кбар (11 км). Однако отличить «первичный» мусковит от «вторичного» очень трудно. Считается [Miller C. et al., 1981 г.], что «первичный» мусковит богаче Ti, Na и Al и беднее Mg и Si. Примеси повышают поле его устойчивости, поэтому он может кристаллизоваться из магмы на глубинах менее 10 км. Соотношение кривых устойчивости флогопита (биотита) и мусковита и минимальной температуры плавления гранита можно видеть на фиг. 13.3.

Изоморфизм в слюдах группы мусковита

Слюда	Замещения в группах			
	K ^{XII}	Al ₂ ^{VI}	[AlSi ₃ O ₁₀]	ОН
Мусковит	K	Al ₂	AlSi ₃ O ₁₀	F
Гидромусковит	H ₃ O	Al ₂	AlSi ₃ O ₁₀	ОН
Парагонит	Na	Al ₂	AlSi ₃ O ₁₀	ОН
Эллахерит	Ba	Al ₂	Si, Al	ОН
Лепидолит	K	Al, Li	Al, Si	F
Фенгит	K, Na	Al, Mg	Al, Si	F
Фуксит	K	Al, Cr	AlSi ₃ O ₁₀	ОН
Алургит	K	Al, Mn	AlSi ₃ O ₁₀	ОН
Роскозлит	K	Al, V	AlSi ₃ O ₁₀	ОН

Возможные замещения

Ca	Mg	От [Al ₂ Si ₆ O ₂₀]
Rb	Fe ²⁺	до [AlSi ₇ O ₂₀]
Cs	Fe ³⁺	Be
Ti	Ti	
NH ₄ *	Ga	
	Ta	
	Nb, Sn	

* Наличие ионов NH₄⁺ в межслоевых позициях мусковита и флогопита, замещающих ионы K, установлено Т. А. Шигоровой и Б. М. Шмакиным [1977 г.].

Приведенные примеры позволяют видеть в биотите подобие естественного *геохимического конденсатора*, который то «заряжается» теми или иными элементами, то освобождается от них в определенных условиях. Изоморфная емкость биотита поэтому может рассматриваться как важный типоморфный признак.

В слюдах группы мусковита многообразные изоморфные замещения (табл. 13.4) также весьма сильно усложняют их состав. Поэтому содержание в них главных компонентов колеблется в следующих пределах: SiO₂ — 41,37—56,00; TiO₂ — 0,00—0,41; Al₂O₃ — 23,52—38,69; Cr₂O₃ — 0,00—4,81; Fe₂O₃ — 0,00—4,59; MgO — 0,00—2,84; CaO — 0,00—1,12; MnO — 0,00—0,62; BaO — 0,00—9,89; K₂O — 6,09—11,23; Na₂O — 0,17—2,72; Rb₂O — 0,00—1,37; * Li₂O — 0,00—1,80; H₂O — 3,06—7,14; F — 0,00—2,06.

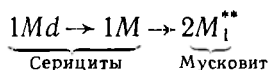
Содержание элементов-примесей в светлых слюдах приведено в табл. 13.5.

* М. В. Скосыревой [1978 г.] описан мусковит, содержащий 3,93 % Rb₂O, 0,47 % Cs, 0,08 % Ga, 0,02 % Ti.

Если слюды группы биотита, как было показано выше, характеризуют довольно отчетливо особенности химизма магматогенных процессов минералообразования, то светлые слюды группы мусковита несут богатую информацию о постмагматических процессах и метаморфогенном минералообразовании.

Так, В. И. Павлишин [1980, с. 19] пишет: «Слюды — наиболее изоморфноемкие минералы земной коры, поэтому в их типоморфизме первое место занимает химический состав: а) изоморфные замещения в тетраэдрическом слое, приводящие к образованию алюмосиликатных, силикатных (тетрасиликатных) и феррисиликатных слюд, отражают прежде всего геохимические условия минералообразующей среды — содержание (активность) и соотношение $\text{Si} : \text{Al}, \text{Fe}^{3+}$, б) изоморфизм катионов в октаэдрах и сопряженные с ним замещения в тетраэдрах — индикаторы разнообразных генетических параметров (состава, глубины зарождения и степени дифференциации расплавов, тектонического положения, интенсивности и характера метасоматического преобразования гранитов; постмагматической истории пегматитов, щелочности — кислотности, T , p , Eh ; в) состав анионного окружения октаэдров — типоморфный признак состава, содержания летучих компонентов и тектонического режима».

Павлишин иллюстрирует эти положения следующими примерами. В глиноземистых слюдах метаморфического комплекса Криворожья увеличение количества Al , уменьшение двухвалентных катионов, уход из структуры H_2O и увеличение K отражают повышение температуры при метаморфизме. Изменение состава в направлении мусковит — фенгит — селадонит* указывает на увеличение давления при метаморфизме. Политипный переход



свидетельствует о повышении степени метаморфизма. Этому переходу благоприятствует повышение давления. Наличие в октаэдрическом слое Al -полиэдров с пятерной координацией говорит о высокотемпературном метаморфизме слюды, граничащем с пределом температурной устойчивости мусковита ($>600^\circ\text{C}$). Высокая упорядоченность катионов свидетельствует об образовании слюды в устойчивых условиях.

* Селадонит $\text{KMgFe}^{3+}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ — минерал из группы глауконита, образующийся при низкотемпературном гидротермальном процессе, в среде, обогащенной Si и Fe^{3+} и обедненной Al .

** Политип $2M_1$ прямым наблюдением установлен и для серицита [Watanabe T., Nakajima Y., 1976 г.].

Породы	Регион	Rb	Cs
Граниты:		400—8300	Сл.—564
		1987 (99)	109 (85)
		1480—6100	50—400
	Казахстан, Алтай, Забайкалье, Урал, Кавказ	2041 (12)	167 (12)
	мусковитовый		
	двуслюдяной	520—8300	5—400
	Казахстан, Средняя Азия, Алтай, Забайкалье, Якутия, Дальний Восток, Кавказ	1614 (20)	167 (12)
		546—8190	Сл.—564
	альбитизированный и грейзенизированный с редкометальной минерализацией (апогранит)	4274 (38)	218 (33)
	Казахстан		
Грейзены:		546—8190	Сл.—564
	Забайкалье	4575 (35)	227 (33)
		120—4730	0—376
		2077 (43)	45 (39)
		1220—4730	0—376
	мусковитовый и слюдяной	2369 (14)	76 (14)
	Казахстан, Забайкалье, Дальний Восток		
		1640—3460	22—80
	кварц-мусковитовый и кварц-слюдяной	2310 (17)	39 (15)
	Казахстан, Забайкалье		
Пегматиты:		90—25 840	0—7614
		2508 (675)	291 (302)
		45—5900	0—1770
	керамические и слюдяные	1903 (367)	118 (200)
		280—1780	
	Карелия	449 (110)	
		130—5900	10—611
	Кольский полуостров	1903 (40)	122 (34)
		228—650	0—12
	Саяны	400 (44)	5 (32)
		45—2310	Сл.—1770
	Сибирь	268 (169)	165 (133)
	Швейцария		

Элементы-примеси в мусковитах [Смирнова Н. П., 1973 г.], г/т

Tl	Li	Nb	Ta	Sn	Ga	Be
	5—6348	9—281	2—53	0—1000		5—100
	977 (100)	114 (80)	20 (87)	210 (68)		23 (57)
	230—4500	60—250	6—46			10—50
	1164 (14)	132 (12)	22 (11)			28 (10)
	173—4500	9—231	2—49	19—600		
	1168 (22)	107 (31)	17 (31)	175 (24)		
	497—6348	60—281	8—43			
	2189 (38)	109 (16)	19 (16)			
	497—6348					
	2338 (36)					
3—27	10—2530			4—1240		1—38
10 (15)	562 (47)			224 (10)		11 (30)
	70—2530					8—38
	823 (17)					16 (10)
	151—1890					3—36
	505 (17)					14 (16)
2—58	0—6780	10—708	0—295	1—3960	30—430	1—100
12 (41)	609 (573)	147 (184)	35 (182)	360 (189)	168 (24)	27 (214)
	0—1075	10—520	0—140	1—800	30—160	1—30
	142 (344)	85 (45)	18 (44)	89 (84)	85 (15)	5 (195)
	23—100			5—29		1—30
	67 (110)			11 (37)		4 (91)
	13—1012					
	292 (41)					
	0—149			1—50		
	82 (39)			15 (18)		
	45—1075				30—160	1—30
	127 (150)				85 (15)	7 (87)
						2—15
						5 (17)

Породы	Регион	Rb	Cs
Кавказ			
Редкометалльные		402—25 840	12—7614
		3935 (159)	353 (88)
	Кольский полуостров	402—25 840	94—7614
		7326 (60)	604 (40)
	Кавказ	1540—7090	12—1700
		3575 (12)	328 (12)
	Казахстан	1780—6400	60—1250
		2530 (19)	315 (19)
	Алтай	4130 (47)	
	Саяны	470—4100	42—480
	Забайкалье	1912 (12)	293 (12)
Гранитоиды Забайкалья*			
	Борщовочный комплекс**	460—1780	18—58
	Кукульбейский ком-плекс***	550—4800	18—600
Слюдяные оторочки жил и прожилки в грейзенах			
	СССР (Казахстан, Забайкалье, Дальний Восток), США	460—6000	3—140
		2907 (121)	53 (118)
Гнейсы			
	СССР (Урал, Сибирь, Кавказ), Швейцария	35—2000	
		567 (38)	

* Данные В. Д. Козлова и др. [1978 г.].

** Кроме того, В — 26—54.

*** Кроме того, В — 30—160.

В числителе — пределы колебаний, в знаменателе — среднее, в скобках — число

К. Киприани и др. [Cipriani C. et al., 1971 г.] на основании обработки сведений о 400 анализах светлых слюд пришли к заключению о том, что рост давления при метаморфизме способствует растворению фенгитовой составляющей в мусковитах. Содержание парагонитовой составляющей в этих же слюдах имеет максимум при 600 °С.

Для светлых слюд метасоматитов В. Б. Болтыров и В. Г. Огородников [1974 г.] изобразили кривые зависимости параметров кристаллической решетки d_{060} и $d_{0.10.0}$ от химиче-

Tl	Li	Nb	Ta	Sn	Ga	Be
		10—330	3—140	30—800		
		106 (30)	34 (30)	316 (26)		
4—30	23—6780	35—708	8—295	40—1700		14—60
17 (10)	992 (163)	245 (137)	58 (139)	489 (66)		31 (19)
	40—1131	35—364	33—250			
	632 (58)	171 (26)	85 (26)			
	150—710	49—500	39—150	40—350		
	385 (12)	214 (24)	95 (24)	188 (20)		
	70—6780					
	1598 (28)					
		130—136	30—40			
	1275 (47)	133 (47)	35 (47)			
		56—455	8—295	250—1700		
		248 (22)	71 (22)	692 (39)		
Zn			W		Zr	
50—220	100—790	90—400	9,6—34	40—250	10—100	8,7—18
29—240	130—2150	100—400	11—250	27—710	10—90	10—32
Tl					Ga	
3—10	40—3540	15—17		60—200	40—150	4—132
5 (11)	809 (124)	16 (19)		128 (20)	92 (20)	44 (24)
	0—260					3—12
	101 (38)					7 (14)

анализов.

ского состава (железистости, содержания парагонитовой составляющей) и термодинамических условий их образования. Авторы построили тем самым геотермометр, пригодный, по их словам, для определения температур образования практически всех мусковитов, находящихся в ассоциации с плагиоклазом или парагонитом.

Н. А. Сорокина [1978 г.] для Акчатау показала последовательное падение содержаний в светлых слюдах грейзенизированного гранита-грейзена — слюдах оторочек жил — кварц-вольф-

рамитовых жил и в серицитах Ga от 160 до 10 г/т и F от 3 до 0,5 масс. %.

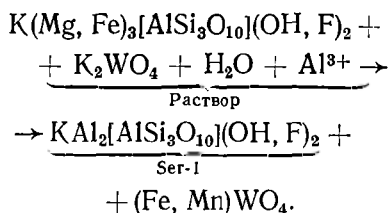
Светлые слюды вольфрамитовых месторождений в течение длительного времени изучались автором [Барабанов В. Ф., 1960 г., 1961, 1975, 1977] и его учениками [Барабанов В. Ф., Нгуен В. Х., 1975 г.; Сорокина Н. А., Барабанов В. Ф., 1980 г. и др.].

Светлые слюды — важнейшие минералы околожилных грейзенов, они слагают слюдяную оторочку жил и часто находятся в теле редкометалльных жил. Содержание их во вмещающих рудные жилы грейзенизированных гранитоидах повышается по направлению к контакту с жилами за счет нарастающего процесса замещения слюдами исходных породообразующих минералов — амфибола, биотита, плагиоклазов, а в условиях высокой концентрации HF и HCl — и калиевых полевых шпатов.

Среди светлых слюд и грейзенов и жил можно выделить две их главные разновидности: серициты и жильбертиты. Серициты — мелкочешуйчатые бледно-зеленоватые или желтоватые первичные слюды, развивающиеся за счет биотита, плагиоклаза или реже хлорита. Жильбертиты — крупночешуйчатые, серовато-зеленые или серебристо-желтые вторичные слюды, образующиеся за счет переотложения вещества серицитов или путем послойного дорастания ранее возникших зародышевых чешуек слюды. В последнем случае жильбертиты, как правило, оказываются зональными.

Исследование показывает, что зональность слюды, т. е. свойства составляющих ее зон, находятся в прямой зависимости от «стадии» процесса грейзенизации. Поэтому в наиболее завершенном случае зональность жильбертита является выражением длительности («многостадийности») процесса грейзенизации.

Поясним это следующим примером. При околожильной грейзенизации гранодиоритов [Барабанов В. Ф., 1961] одним из первых изменяется биотит:

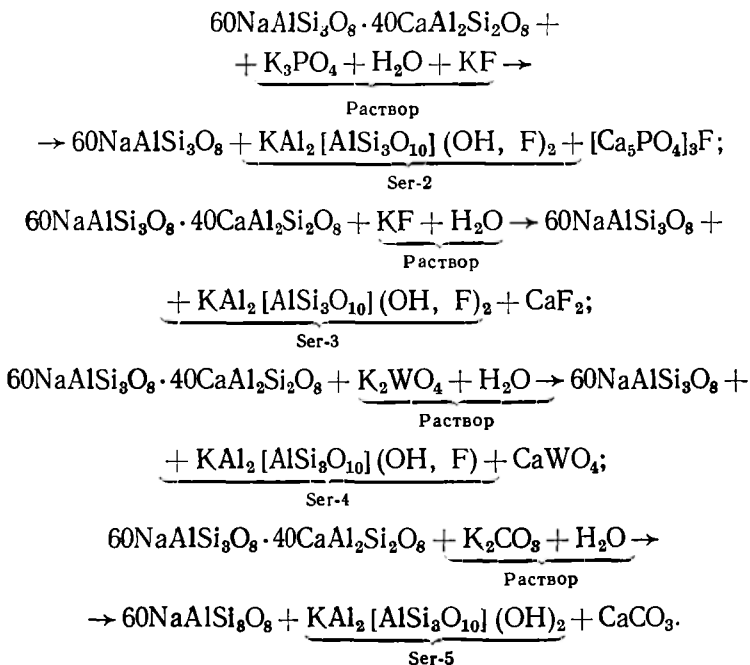


За счет биотита образуется слюда, назовем ее серицит-1, богатая пикрофенгитовым компонентом, а содержащиеся в биотите Fe и Mn, как это видно из приведенной реакции, идут на образование вольфрамита или наиболее ранних сульфидов Fe.

Вслед за биотитом при околожильной грейзенизации начинает изменяться плагиоклаз. В зависимости от изменения ак-

тивности входящих в грейзенизирующий раствор анионов $[\text{WO}_4]^{2-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$, F^- , $[\text{CO}]^{2-}$ и других порообразующий плагиоклаз последовательно замещается серицитом в парагенезисе с каким-то определенным кальциевым минералом — апатитом, флюоритом, шеелитом или кальцитом (фиг. 13.4).

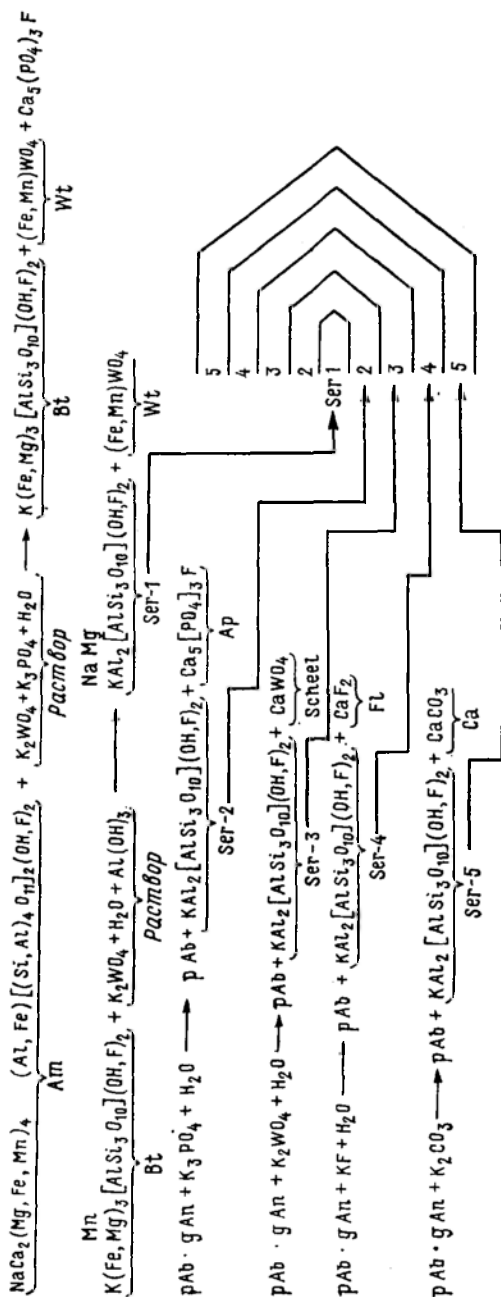
Схематически эти превращения плагиоклаза можно представить в виде следующих реакций:



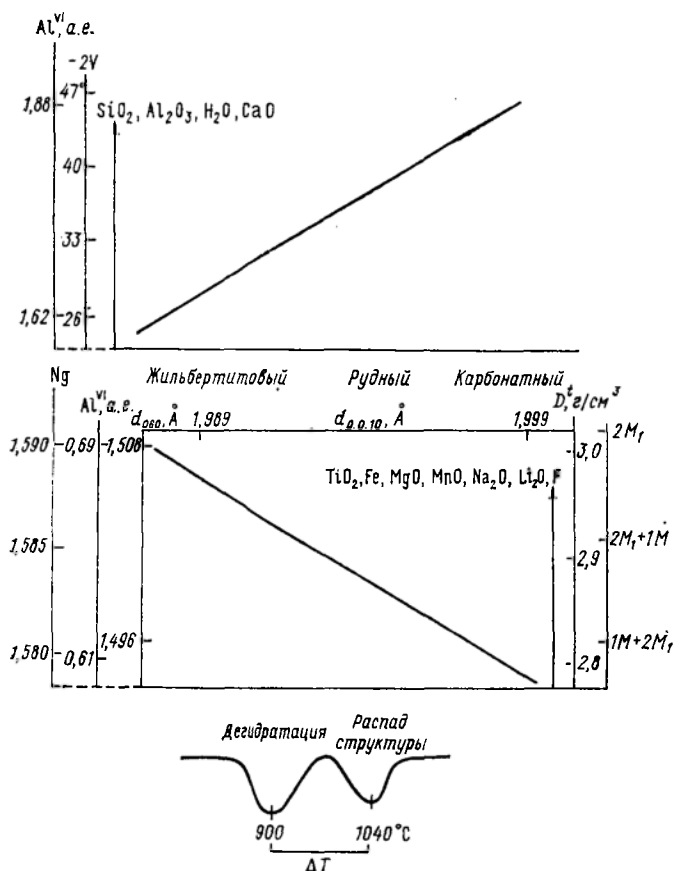
Таким образом, по мере изменения состава минералообразующего (грейзенизирующего) раствора, воздействующего на порообразующий плагиоклаз, последний постепенно превращается в ассоциации: альбит+серицит+апатит; альбит+серицит+флюорит; альбит+серицит+шеелит; альбит+серицит+кальцит. Очевидно, что составы и свойства образующихся при этом серицитов также постепенно будут изменяться от раннего (серицит-1) к позднему (серицит-5).

Действительно, многочисленные измерения в зональных слюдах N_g , N_m , $-2V$, $D_{4/5}^t$, полиптиии, ΔT^* , d_{060} и $d_{010.0}$, а также состава микропримесей в серицитах, образовавшихся в разные стадии процесса грейзенизации, показали, что все они — и свойства, и составы — закономерно изменяются.

* ΔT выражает интервал температур между двумя эндотермическими эффектами слюды при ее нагревании в интервале 800—1200 °C [Барабанов В. Ф., Нгуен В. Х., 1975 г.].



13.4 Схема образования зональных жильбертитов.



13.5. Изменение состава и свойств зональных жильбертитов.
 ΔT термограмм, °C: рудная стадия — 140, карбонатная стадия — 200.

Поэтому если перечисленные выше серициты условно разделить по времени их образования на: А — ранние (дорудные), В — рудные и С — послерудные, то зависимость их свойств от времени образования зон выразится в зональных жильбертитах простым и очень наглядным образом (фиг. 13.5).

Серицит-жильбертиты грейзенов и, по-видимому, других метасоматитов выступают, таким образом, индикаторами условий минералообразования при сложном и противоречивом в своей сущности процессе взаимодействия гидротермальных растворов и заключающих их боковых пород [Барабанов В. Ф., 1977].

Таково геохимическое значение типоморфизма минералов. На этом же примере можно видеть и то, что практически все свойства минералов типоморфны.

Полевые шпаты — самые распространенные минералы земной коры. И уже этим определяется их огромное геохимическое значение. Первые три анализа калиевых полевых шпатов, выполненные Л. Н. Вокленом, привел в своей «Минералогии» Р. Ж. Аюи [Hauy R. J., 1801 г.]. В дальнейшем, как метко выразился А. С. Марфунин [1962, с. 5], «представления о полевых шпатах... были зеркалом, в котором отражалось состояние теоретической минералогии».

Начиная с середины XX в. широкое использование рентгеноструктурного и спектроскопических методов позволило подойти к пониманию полевых шпатов как естественных систем, находящихся в состоянии развития и после их кристаллизации. У калиево-натровых полевых шпатов это развитие состоит в почти одновременно идущих трех взаимосвязанных процессах: распаде твердого раствора, двойниковании и упорядочении структуры. «Распад начинается несколько ранее триклинного упорядочения, сопровождающегося двойникованием», — пишет А. С. Марфунин [1962, с. 240]. — «Калишпаты кристаллизуются метастабильно в виде гомогенных неупорядоченных модификаций. Современный облик их и строение обязаны превращениям в твердом состоянии».

Полевые шпаты по составу принято делить на три группы:

1) калиево-натровые

- { санидин (K, Na) $[AlSi_3O_8]$ — монокл.
- { ортоклаз $K[AlSi_3O_8]$ — монокл.
- { микроклин $K[AlSi_3O_8]$ — трикл.

2) натриево-кальциевые

плагноклазы $(100-p)Na[AlSi_3O_8] \cdot pCa[Al_2Si_2O_8]$ — трикл.

3) калиево-бариевые

бариевый ортоклаз $(0-25)Ba[Al_2Si_2O_8](100-75)K[AlSi_3O_8]$ — монокл.
 гналофан $(25-75)Ba[Al_2Si_2O_8](75-25)K[AlSi_3O_8]$ — монокл.
 цельзиан $(75-100)Ba[Al_2Si_2O_8](25-0)K[AlSi_3O_8]$ — трикл.

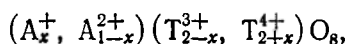
В природе широко распространены лишь калиево-натровые полевые шпаты и плагноклазы. Однако открытие в 1964 г. в горячих источниках Калифорнии, США, аммониевого полевого шпата — баддингтонита $NH_4 \cdot [AlSi_3O_8] \cdot nH_2O$, почти идентичного по значениям параметров a , b , c и β триклинному микроклину, как будто бы дает основание ожидать находок в природе и других аналогов широко распространенных альбита, ортоклаза и анортита, тем более что экспериментально получены $PbAl_2Si_2O_8$ [Scheel H. J., 1971 г.], $RbAlSi_3O_8$ [Gasparin M., 1971 г.], $CaFe_{0,14}Al_{0,86}Si_2O_8$ [Вальтер А. А. и др., 1970 г.]. А почти полвека назад В. И. Вернадский и С. М. Курбатов [1937] указывали на искусственно полученные полевые шпаты Mg, Fe, Zn и Pb.

Теплота образования ΔH гипотетических полевых шпатов из окислов (по Г. Шибольду [1934 г.] с дополнениями автора)

Гипотетический полевой шпат	ΔH_{298}° , ккал/моль	Гипотетический полевой шпат	ΔH_{298}° , ккал/моль
CsAlSi ₃ O ₈	—145	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	—133
RbAlSi ₃ O ₈	—130	SrAl ₂ Si ₂ O ₈	—92
KAlSi ₃ O ₈	—51,3	PbAl ₂ Si ₂ O ₈	—34
TlAlSi ₃ O ₈	—46	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	—21,9
NaAlSi ₃ O ₈	—36,1	CdAl ₂ Si ₂ O ₈	+41
LiAlSi ₃ O ₈	+35	MnAl ₂ Si ₂ O ₈	+42
CuAlSi ₃ O ₈	+91	FeAl ₂ Si ₂ O ₈	+44
AgAlSi ₃ O ₈	+126	MgAl ₂ Si ₂ O ₈	+62
AuAlSi ₃ O ₈	+134	HgAl ₂ Si ₂ O ₈	+67
		CoAl ₂ Si ₂ O ₈	+92
		ZnAl ₂ Si ₂ O ₈	+100
		NiAl ₂ Si ₂ O ₈	+109
		BeAl ₂ Si ₂ O ₈	+214

Одним из первых, кто отметил сложность состава природных полевых шпатов, был Г. Шибольд [1934 г.]. Он указывал, что «изоморфные замещения в полевых шпатах гораздо сложнее, чем это можно ожидать, судя по простой химической формуле». Основываясь на данных теплот образования полевых шпатов из свободных окислов (табл. 13.6), Шибольд полагал, что для одновалентных замещений наиболее вероятны Rb и Cs; Cu, Ag и Au — совершенно к таким замещениям не способны; присутствие Li и Tl допустимо в небольших количествах. В молекуле анортита (табл. 13.6), по Шибольду, устойчивыми могут быть Sr-, Ba- и Pb-примеси, а Be-, Mg-, Zn-, Cd-, Hg-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-анортиты по тем же причинам являются неустойчивыми.

Е. Бруно и Х. Пентингхауз [Bruno E., Pentinghaus H., 1974 г.] предлагают выражать состав полевых шпатов формулой



где $0 \leq x \leq 1$; A^+ —Na, K, Rb, Tl, NH₄; A^{2+} —Ca, Sr, Ba, Pb; T^{3+} —Al, V, Ga, Fe³⁺; T^{4+} —Si, Ge.

Авторы указывают, что сочетанием этих элементов синтезировано 31 соединение со структурой полевых шпатов. Подобно природным полевым шпатам эти соединения делятся на щелочные ($T^{3+} : T^{4+} = 1 : 3$) и щелочноземельные ($T^{3+} : T^{4+} = 2 : 2$). Изменения в параметрах элементарной ячейки в первой группе закономерно меняются для A^+ -катионов в направлении Na→K→Rb, для T^{3+} -катионов: Al³⁺→Ga³⁺→Fe³⁺ и для T^{4+} -катионов: Ge⁴⁺→Si⁴⁺. Эти изменения можно использовать для определения количества элементов-примесей в полевых шпатах.

тах. Лишь для NH_4^+ и Ti^+ характер изменения параметров решетки иной.

В соответствии со сказанным состав трех важнейших полевых шпатов может быть выражен следующим образом:

Ортоклаз (микроклин)

K Al Si_2O_6
Na Fe^{3+} Ge
Rb Ti Ti
Cs Ga Zr
Sr V Be
Ba Cr
Li Sc
Tl Mn
Pb W
Be Mo
 NH_4
Ra

Альбит

Na Al Si_2O_6
K Fe^{3+} Ge
Ba Ti Ti
Sr Ga Zr
Ca

Анортит

Ca Al Si_2O_6
Ba Fe^{3+} Ge
Sr Ga Ti
Mg Ti Zr
Mn W Be
Be Mo
Li
U
Th
TR

Многие из этих элементов-примесей установлены в полевых шпатах опытным путем. Так, Е. Д. Белянкина [1953 г.] обнаружила в полевых шпатах Rb, Cs, Li, Ba, Sr, Mg, Mn, Cu, Pb, Fe, Ga, Ti, т. е., за исключением Cu и Mg, все те элементы, присутствие которых предсказывал Шибольд. Она же отметила и тот замечательный факт, что Sr и Ba всегда концентрируются в полевых шпатах, а Ga, Ca, Fe, Mg, Mn и Ti содержатся в них в количествах меньших, чем в породах.

ТАБЛИЦА 13.7

Средние содержания W в полевых шпатах рудоносных и нерудоносных интрузий, * г/т

Полевой шпат	Регион	Содержание, г/т		Источник
		Рудоносные	Нерудоносные	
Калиевый	Казахстан	3,04 (24)	2 (24)	[Серых В. И., 1966 г.]
	Дальний Восток	3,0 (51)	1,5 (62)	[Говоров И. Н. и др., 1970 г.]
	»	3,0 (33)	1,7 (50)	[Левашов Г. Б. и др., 1971 г.]
	Забайкалье	2,2 (17)		[Барабанов В. Ф. и др., 1976 г.]
Плагиоклаз	Казахстан	3,55 (20)	2,0 (23)	[Серых В. И., 1966 г.]
	Дальний Восток	3,6 (69)	2,3 (66)	[Говоров И. Н. и др., 1970 г.]
	»	3,9 (29)	2,5 (60)	[Левашов Г. Б. и др., 1971 г.]
	Забайкалье	2,9 (21)	—	[Барабанов В. Ф. и др., 1976 г.]

* В скобках — число определений.

ТАБЛИЦА 13.8
Элементы-примеси в полевых шпатах (по Тихомировой Н. И., 1973 г.), г/т

Породы	Ba		Rb		Sr		Cs	
	Микроклин, пертит, ортоклаз	Плагиоклаз	Микроклин, пертит, ортоклаз	Плагиоклаз	Микроклин, пертит, ортоклаз	Плагиоклаз	Микроклин, пертит, ортоклаз	Плагиоклаз
Гранитонды:	50—17 000	40—1500	46—5300	0—280	10—5300	410—3000	Сл.—51	
	4169 (103)	500 (28)	507 (282)	94 (27)	894 (125)	1335 (25)	12 (61)	
			129—1418				Сл.—51	
			377 (136)				12 (39)	
простые			310—5300	0—280				
редкометалльные			1190 (35)	72 (14)				
Пегматиты, связанные с гранитоидами:	50—12 800		41—36 200		7—1344		Сл.—6580	8—420
	1501 (71)		4310 (639)		205 (76)		654 (360)	58 (12)
	66—12 800	2—342	60—1190		7—720	13—492	Сл.—12	
	3418 (24)	70 (22)	367 (113)		220 (25)	209 (22)	3 (23)	
с редкометалльными			450—36 200	1—780			16—6580	8—420
			6895 (365)	214 (11)			874 (255)	58 (12)
Щелочные породы и связанные с ними пегматиты	400—22 200		200—1070		80—5000		3—41	
	6895 (15)		461 (44)		2379 (10)		16 (11)	
Продукты регионального метаморфизма и метасоматизма	1300—7000		46—1260				Сл.—16	
	3734 (17)		526 (28)				4 (11)	

Микропримеси в полевых шпатах — важный типоморфный признак. Это можно видеть из следующих примеров. Е. Форд и Р. Мартин [Foord E., Martin R., 1979 г.] в микроклине из амазонитовых пегматитов Колорадо, США, установили связь окраски минерала с содержанием Pb. В белых и желтовато-коричневых микроклинах Pb оказалось 0,0015—0,06, в голубовато-зеленоватых амазонитах 0,014—0,078, в темно-голубовато-зеленых 0,065—0,12 масс. %. Авторы полагают, что Pb входит в решетку по схеме $K^+Si^{4+} \rightleftharpoons Pb^{2+}Al^{3+}$, а смена окраски обусловлена электронными переходами типа $Pb^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Pb^{3+} + Fe^{2+}$.

Многолетние исследования минералогии и геохимии вольфрамовых месторождений [Барабанов В. Ф., 1961, 1975] показали, что W рассеян во многих породообразующих минералах, и в том числе в полевых шпатах. Содержание в последних, как это видно из табл. 13.7, может служить указанием на потенциальную вольфрамоносность интрузий.

Оценивая типоморфизм состава полевых шпатов, В. И. Павлишин [1980] отмечает важность использования индикаторных отношений в них: K/Rb — для установления степени дифференциации и продуктивности камерных пегматитов, Na/Rb — для оценки степени метасоматических преобразований. Присутствие NH_3 , по его мнению, является признаком глубинного происхождения расплава и наличия органического вещества, свидетельствующего об участии в их генезисе флюидов с высоким содержанием CO_2 .

В обобщающей сводке по составу микропримесей в полевых шпатах Н. И. Тихомирова [1973 г.] подтверждает, что по-скольку главными факторами, определяющими содержание элементов-примесей в полевых шпатах, являются их генезис и температура образования, это позволяет использовать микропримеси для оценки условий и времени формирования полевошпатовых пород.

Содержание Ba, Rb, Sr, Cs, Li, Tl, Pb, Ga и Be в полевых шпатах приведено в табл. 13.8.

КВАРЦ

Кварц и многочисленные его разновидности известны человеку с древнейших времен. В Библии, написанной более 2,5 тыс. лет назад, в числе камней, украшающих одежды священников, названы аметист, агат,* оникс** и яшма. Там же говорится о сказочном городе, стены которого построены из яшмы, а их основание украшено халцедоном***, сардониксом**, сердоли-

* Разновидность халцедона.

** Разновидность агата.

*** Скрытокристаллическая волокнистая разновидность кварца.

ком*, хризолитом**, хризопразом**, аметистом и другими драгоценными камнями. Таким образом, уже более 2 тыс. лет люди умели различать почти десяток разновидностей кварца. Также издавна человек пытался понять и природу этого удивительного минерала.

Кварц в наши дни — один из важнейших видов минерального сырья. Кварцевые пески и кварциты широко используются в керамической и стекольной промышленности, монокристаллы используются в радиотехнике (пьезоэлектрические стабилизаторы частоты, фильтры, резонаторы, пьезопластинки в ультразвуковых установках и др.), в оптическом приборостроении (призмы и линзы для ультрафиолетовых микроскопов и спектрографов, монохроматоров и т. д.). Прозрачные окрашенные разновидности кварца — раухтопазы, аметисты, цитрины — широко используются ювелирной промышленностью.

Слово кварц родилось в древней Саксонии в средние века. Подобно шведскому слову *скарн*, оно обозначало жильную породу, лишенную руды. Химический анализ кварца впервые произвел в 1779 г. Т. О. Бергман. Природу же кремнезема, по видимому, впервые установил И. Я. Берцелиус (1779—1848). Однако и после его работ, примерно до середины XIX в. валентность Si оставалась неизвестной, и формулу кварца изображали и SiO , и SiO_2 , и SiO_3 .

В 1913 г. К. Н. Феннер исследовал устойчивость полиморфных модификаций кремнезема и открыл среднетемпературный тридимит. Классическая работа Феннера и сегодня лежит в основе наших представлений о полиморфизме кремнезема. В 1953 г. Л. Коэсом был открыт коэзит, в 1954 г. П. П. Китом — китит, в 1961 г. С. М. Стишовым и С. В. Поповой — стишовит, в 1971 г. Ж. Лубор описал очередную находку кубической модификации SiO_2 — меланофлогита***.

Обобщенная фазовая диаграмма состояний SiO_2 схематически показана на фиг. 13.6. Минералы кремнезема и их важнейшие свойства приведены в табл. 13.9.

Коэзит в последние десятилетия обнаружен в природе в ряде мест [Вишневский С. А. и др., 1977 г.; Stöffler D., 1971 г. и др.]. Стишовит известен в Метеорном кратере Аризоны и в кратере Рис (ФРГ). Изучение последнего [Stöffler D., 1971 г.] показало, что он имеет зональное строение, обусловленное проявлением разной степени ударного метаморфизма. Примерное значение параметров ударного метаморфизма вмещающих пород и соот-

* Разновидность агата.

** Разновидность халцедона.

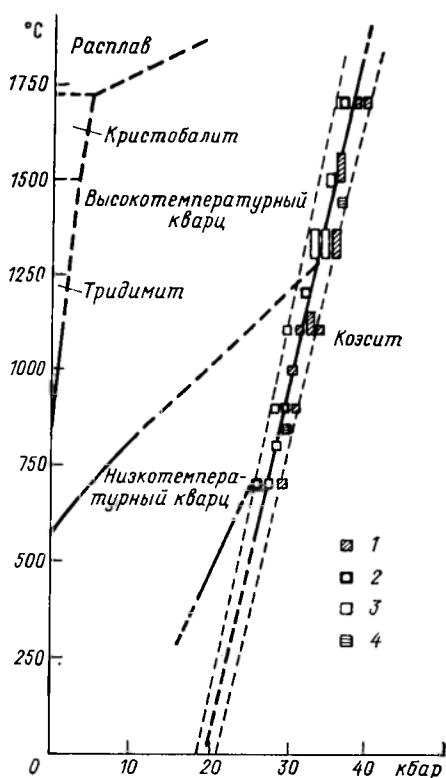
*** Меланофлогит впервые описал А. Лазо [Lasaulx A., 1876 г.]. Встречен на месторождениях серы (Сицилия) в виде корок на кристаллах серы, кальцита и целестина. Выделяется из гелеобразных, содержащих органические соединения осадков при температуре около 100 °C. Наименее плотная модификация кремнезема.

ношение в них полиморфных модификаций кремнезема можно видеть из схемы строения метеоритного кратера (табл. 13.10).

Свойства кремнезема в присутствии H_2O резко меняются. Так, при давлении паров H_2O выше 1400 кгс/см^2 ($1 \text{ кгс/см}^2 = 9,81 \cdot 10^4 \text{ Па}$) температура плавления кварца понижается почти на 600°C , поля существования кристобалита и тридимита сильно сокращаются и тридимит может кристаллизоваться из расплава-флюида, минуя фазу кристобалита. Все это говорит, что в водной среде растворимость кремнезема растет с давлением и поэтому температуры кристаллизации в этих условиях и тридимита, и кристобалита могут колебаться в пределах сотен градусов.

Растворимость кремнезема очень сильно возрастает в щелочных растворах (фиг. 13.7), а это говорит о том, что в природе такие растворы являются основным переносчиком кремнезема. Поэтому всякая кварцевая жила указывает на участие в ее образовании тех или иных щелочей. Щелочная среда благоприятна также и для полиморфных превращений кремнезема. Об этом можно судить по эксперименту, когда в щелочном же растворе ($0,077 \text{ н. KOH}$) при давлении около 100 кгс/см^2 , создаваемом азотом, при $131, 182$ и 278°C в автоклаве аморфный кремнезем был последовательно превращен сначала в низкотемпературный кристобалит, затем — в низкотемпературный кварц [Mizutani S., 1966 г.].

Известно, наконец, что окись Si интенсивно адсорбируется (до 98 мол. \% SiO_2) гидроокислами Fe, Al, Mn, Mg и других металлов из растворов, сильно недосыщенных по отношению к аморфному кремнезему. Образующиеся при этом аморфные



13.6. Области устойчивости различных модификаций кремнезема [Торопов Н. А. и др., 1965 г.].
1 — кварц → коэсит; 2 — коэсит → кварц; 3 — кварц без изменений; 4 — коэсит без изменений.

ТАБЛИЦА 13.9
Модификации кремнезема [Торопов Н. А. и др., 1965]

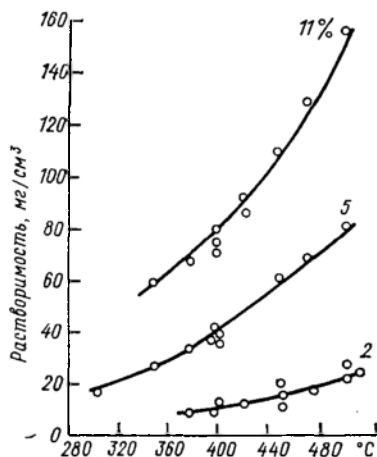
Модификация	Система кристаллов	Габитус	n_g	n_p	$2V$	Оптический знак	Плотность, г/см ³	Температура превращения, °C
β -Кварц	Тригональная	Зерна	1,55	1,54	0°	(+)	2,65	575, быстро
α -Кварц	Гексагональная	»	1,54	1,53	0	(+)	2,60	
γ -Тридимит	Ромбическая	Копьевидные двойники	1,473	1,469	50	(+)	2,27	117, быстро; 870, медленно
β -Тридимит	Тригональная	Таблицы	—	—	—	—	2,30	163, быстро
α -Тридимит	Гексагональная	»	—	—	0	(+)	2,30	
β -Кристобалит	Тригональная	Псевдоморфозы по α -форме	1,487	1,484	40	(-)	2,32	1470, медленно 230, быстро
α -Кристобалит	Кубическая	Октаэдр, зерна	1,466	—	—	—	2,21	
Кварцевое стекло	Аморфное	—	1,458	—	—	—	2,20	1713, медленно
Халцедон	Тригональная	Волокна	1,537	Дв. 0,01	—	—	2,55— 2,63	
Кюэсит	Моноклинная	—	1,597	1,594	61	(-)	3,01	—
Китит	Тетрагональная	—	1,522	1,513	—	—	2,5	—
Стишовит	Рутилоподобная	—	1,826	1,799	—	—	4,35	—

гидрокремнистые осадки в течение нескольких дней распадаются с образованием микрокристаллов кварца (до 0,1 мм) и кварцина [Hardei U., Flehmig W., 1970 г.]. Все это говорит об устойчивости природного кремнезема в огромном термодинамическом поле.

Простой, если судить по формуле SiO_2 , химизм кварца долгое время служил примером так называемых соединений постоянного состава. Однако многочисленными тонкими и прецизионными исследованиями последних десятилетий установлено, что в природных кристаллах кварца присутствует более 20 [Балицкий В. С., 1971 г.], а по другим данным до 40 [Доломанова Е. И. и др., 1972 г.] элементов-примесей.

В узких пределах кварц меняет состав за счет содержащихся в нем Al, B, Be, Ge, Mg, Ca, Ti, Fe, Mn, Ba, Li, Na, K, H, Ga, W. Из них для Al, Ge, Ti, Fe, Li, Na, H, Ca и W доказана [Балицкий В. С., 1971 г.] изоморфная форма вхождения.

Изоморфизм в кварце идет по схеме $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{R}^+$ или $2\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + \text{R}^{2+}$, где R — Na, K, Li, а R^{2+} — Mg^{2+} , Ca^{2+} . Ионы Al входят в тетраэдр и изменяют параметр решетки c_0 , а щелочные и щелочноземельные элементы располагаются в полостях каркасной структуры кварца и влияют на параметр a_0 . Параметры ячейки беспримесного кварца, Å : $a=4,9122$, $c=$



13.7. «Полибары растворимости» кварца в растворах карбоната натрия [Бутузов В. П., Брятов Л. В., 1957 г.].

ТАБЛИЦА 13.10
Строение и состав метеорного кратера Рис (ФРГ)
[Stöffler D., 1971 г.]

Параметр	Зоны матаморфизма				
	1 (центральной)	2	3	4	5 (периферийная)
Радиус, км	1,3	1,3—1,5	1,5—1,7	1,7—2,1	2,1—3,8
T , °C	$30-10 \cdot 10^3$	1000—600	600—500	500—350	250—100
p , кбар*	10—5	5—1,5	1,5—0,9	0,9—0,25	0,25—0,1
Состав кремнезема	Частично испарился	Стеклообразная масса	Козсит	Стишовит + козсит	Стишовит

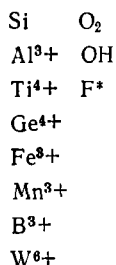
* 1 кбар — 100 МПа

= 5,4040 [Франк-Каменецкий В. А., Каменцев И. Е., 1974 г.]. Допускается также [Sharp R., Pase E., 1970], что ионы Al и Mg могут отчасти занимать интерстициальные позиции.

Общее количество элементов-примесей уменьшается от высоко- к низкотемпературным кварцам [Балицкий В. С. и др., 1966 г.; Доломанова Е. И. и др., 1972 г.].

Содержание Al может достигать 0,05, щелочей — 0,000n % [Дэна Дж. и др., 1966 г.]. Среднее содержание Al в кварце магматических пород 0,01 %, в кварце гидротермальных жил — 0,025 % [Франк-Каменецкий В. А., Каменцев И. Е., 1974 г.]. Парное вхождение Al и Li или другого компенсирующего иона подтверждено опытом выращивания искусственных кварцев и наблюдениями над природными образцами [Konno Hiroshi., 1969 г.]. Присутствие в кварце групп OH установлено методом ИК-спектроскопии. Форма нахождения в кварце незначительных количеств Rb, Cs, Ca, Ba, Pb, Ag, Sn, Cu, Zn, V, Cr, Zr и U пока не получила объяснения. Количество веществ, находящихся в твердом растворе зависит от температуры кристаллизации кварца [Keith M. L., Tuttle O. F., 1955 г.].

Итак, состав кварца может быть выражен следующей формулой:



Как уже отмечалось выше, присутствие в структуре кварца Al и других трехвалентных элементов требует или наличия элементов-компенсаторов (Li, Na, K, H), или одновременной замены O группой OH.

Когда Si замещается Ge [Балицкий В. С. и др., 1969 г.], в кислых средах возникают центры окраски типа $\text{Ge} + e^- + \text{H}^+$, в щелочной среде $\text{Ge} + e^- + \text{Li}^+$, Na^+ . Протон и ионы Li^+ или Na^+ играют роль зарядовых компенсаторов электронов, локализованных на Ge.

Кварц издавна рассматривался как характерный типоморфный минерал. А. Е. Ферсман [1960 г., с. 314] писал: «...Кварц представляет собой замечательный типоморфный минерал, который сыграет огромную роль в поисковой и разведочной деятельности, если будет изучен систематически и углубленно».

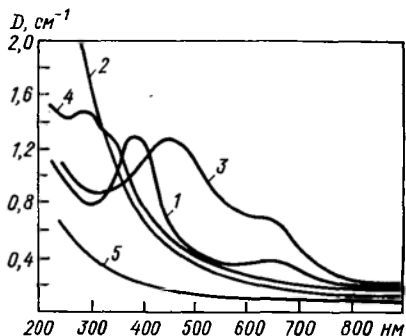
* Вхождение F в кварц отмечено В. И. Павлишиным [1980], В. С. Балицким и др. [1974 г.].

Однако длительное время типоморфизм этот сводился к объяснению эволюции формы кристаллов, цвета, законов двойникования, трещиноватости, природы зональных окрасок, фантомов, различных включений, явлений залечивания и регенерации. Огромная литература, посвященная этим вопросам, обобщена и дополнена оригинальными исследованиями в трудах К. Фрондела [Дэна Дж. и др., 1966 г.], Л. Н. Хетчикова и др. [1971 г.], В. С. Балицкого [1972 г.], Г. Г. Леммлейна [1973 г.], И. Е. Каменцева [1965 г., 1967 г.] и др. В настоящее время благодаря внедрению в практику минералого-геохимических исследований современных методов (ДТА, ЭПР, ИКС и др.) особенно информативными типоморфными свойствами оказались: температурные эффекты при β — α -превращениях [Кейт М. Л., Таттл О. Ф., 1954 г.; Быстриков А. С., 1966 г.]; изоморфизм $\text{Si} \rightleftharpoons \text{Al}$ как геотермометр [Dennen W., Quesada A., 1972 г.]; связь значений параметров a_0^* с примесью Na, Ca, Fe, Mg, а c_0 — с содержанием в твердом растворе Al [Каменцев И. Е., 1965 г., Frank-Kamenetsky V. A., Kamentsev I. E., 1968 г.]; состояние связи Al—O и концентрация AlO_4 -тетраэдров для оценки кислотности — щелочности среды минералообразования [Матроsov И. И., 1977 г.]; значение диэлектрической постоянной у кварца разного генезиса и др.

В. И. Павлишин [1980], особенно детально изучивший типоморфизм кварца, пишет: «Типоморфные особенности кварца — это прежде всего (по емкости и чувствительности) примесные, структурные дефекты и связанные с ними оптические и термолюминесцентные свойства, отражающие кислотность — щелочность среды, состав, скорость роста, температуру среды минералообразования и посткристаллизационное преобразование» [с. 11].

Что известно сейчас о природе окраски кварца? Уже давно замечено, что кристаллы дымчатого кварца встречаются в хрусталеносных гнездах среди горных пород с повышенным содержанием глинозема [Эшкин В. Ю., Лукашев А. Н., 1968 г.]. Детальными исследованиями установлено, что дымчатая окраска возникает при замещении ионов Si^{4+} ионами Al^{3+} с компенсацией недостающего заряда парамагнитным центром O^- , стабилизированным преимущественно Na^+ , располагающимся в структурных каналах кварца. При наличии в качестве стабилизаторов Na^+ , Li^+ и H^+ интенсивность дымчатой окраски падает с уменьшением содержания изоморфного Na^+ [Доломанова Е. И. и др., 1972 г.]. Дымчатую окраску вызывают также радиация высокой энергии [Kohn H. W., Benjamin B. M., 1961 г.], электризация [Sietz I., Hanisch M., 1960 г.], а по дан-

* Примеси, увеличивающие параметр a , в свою очередь влияют и на температуру β — α -перехода [Булдаков И. В., Гаврюченков Ф. Г., 1972 г.].



13.8. Спектры оптического поглощения цитринов в ультрафиолетовой и видимой областях (по Балицкому В. С., Лисицыной Е. Е. [1981 г.]).

1 — цитрин, полученный при γ -облучении природного средне- и низкотемпературного бесцветного кварца (доза облучения 10^6 Р); 2 — цитрин, полученный при обжиге природного морiona при температуре 400 °С; 3 — исходный морюн; 4 — синтетический «железистый» цитрин; 5 — бесцветный кварц.

ным А. И. Серебренникова [1974 г.] — растворы, богатые щелочами Ti, Fe, Al.

Голубой кварц выращивают из растворов, содержащих Со и Al [Wood D. L., Ballman A. A., 1966 г.]. Аметистовидная окраска связывается с присутствием Fe [Серебренников А. И., 1974 г.] и последующим радиоактивным облучением [Chudoda K. F., 1961 г.; Dennen W. H., Puckett A., 1972 г.]. Окраска приписывается переходу с переносом заряда $\text{Fe}^{4+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}^-$ [Lehmann G., Mooge W., 1966 г.]. Цитриновая (золотисто-желтая) окраска (фиг. 13.8) возникает при росте кварца из низкотемпературных (265—285 °С) растворов, обогащенных Li [Буканов В. В., Маркова Г. А., 1969 г.; Серебренников А. И., 1974 г.]. Замечено также, что тип связи трехвалентных примесных ионов заметно влияет на степень окраски кварца [Kohn H. W., Benjamin B. M., 1961 г.].

Огромная потребность в кварце и ограниченность природного пьезосырья побудили многие страны наладить искусственное выращивание его кристаллов с заданными свойствами (недвойникованные, свободные от включений и т. д.). В настоящее время промышленное выращивание кварца достигло высокого совершенства [Бутузов В. П., 1961 г.; Балицкий В. С., 1972 г.; Бутузов В. П. и др., 1972 г.; Rhombohedral quartz crystals..., 1970 г.; Отомо Дзюн, 1968 г.; Huk Ch., 1962 г.; Rudd D. W., Lias N. C., 1967 г.]. Полученные кристаллы разнообразной окраски, выращенные за 20—40 дней, достигают массы 800 г.

На процесс роста оказывают существенное влияние: концентрация и тип раствора*, растворимость кремнезема, температура зоны роста кристалла**, давление, разность темпера-

* Наиболее значительное увеличение роста кристаллов кварца наблюдается при добавке солей Li [Rudd D. W., Lias N. C., 1967 г.].

** В автоклавах, заполненных щелочным раствором, при давлении выше 750 атм (75 МПа) и температурах в нижней части тигля 400 °С, а в верхней 370 °С происходит растворение SiO_2 и отложение его на холодной стороне движущейся в растворе затравки [Отомо Дзюн, 1968 г.].

тур, ориентация затравки*. Все эти факторы конечно сказываются и на условиях образования кварца в природе [Барбанов В. Ф., 1961, 1975, 1977].

Заканчивая краткое рассмотрение геохимии важнейших породообразующих минералов, следует сделать одно обобщение.

Как справедливо отмечает Л. В. Таусон [1977 г., с. 9—10], «геохимическая история редких элементов в процессах кристаллизации и дифференциации магматических расплавов определяется двумя главными процессами. Основная часть атомов редких элементов (более 99 % их массы) при кристаллизации магматических расплавов захватываются кристаллизующимися породообразующими и акцессорными минералами и захораниваются в них. Меньшая часть атомов этих элементов (по-видимому, не более 1 %), образующих достаточно прочные соединения с летучими компонентами магм, может накапливаться в остаточных расплавах и вместе с летучими выделяться в самостоятельную паро-газовую фазу, миграция вещества которой определяет эманационную дифференциацию магматических расплавов. Этим, вероятно, объясняется тот факт, что промышленные концентрации в земной коре образуют всего 0,01—0,02 % всей массы рудных элементов».

Но уже из этого следует исключительной важности практический вопрос. Если 99 % редких элементов рассеяны в породообразующих минералах, а все промышленные концентрации редких элементов в земной коре составляют лишь сотые доли процента, не представляют ли собой последние итог, результат непрерывно идущих в земной коре процессов изменения, замещения, превращения, псевдоморфизации породообразующих минералов при постмагматических гидротермальных процессах, при метаморфизме или при процессах выветривания и литогенеза.

Ответом на этот вопрос будет рассмотрение истории вещества земной коры при гидротермальных процессах, а также при процессах метаморфизма и осадкообразования.

* Бездефектные кристаллы в широком интервале температур и пересыщений можно выращивать лишь на ромбоэдрических затравках [Хаджи В. Е., Леяков М. В., 1968 г.].

ГЕОХИМИЯ ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТОВ

Внимание к гранитным пегматитам обусловлено их огромным промышленным значением и глубиной вызываемых ими научно-теоретических проблем...

А. Е. Ферсман, 1938

Термин «пегматит» ввел в науку Р. Ж. Аюи (1743—1822), понимая его как «пластинчатый полевой шпат с включениями кристаллов кварца». Само слово пегматит в переводе с греческого означает примерно «крепкосвязанный, сплоченный», ибо, взаимопрорастая, кварц и полевой шпат в гранитных пегматитах казались нерасторжимыми.

История изучения пегматитов как геологических тел в XIX в. связана с именами А. Делесса, Р. Шарицера, В. К. Брёггера (1851—1940), К. Г. Розенбуша (1836—1914), И. Г. Л. Фогта (1858—1932). Здесь интересно отметить, что уже Брёггер пришел к заключению, что «состав пегматитовых жил по своему однообразию... отвечает... составу тех кристаллических пород, с которыми они генетически связаны».

В XX в. исследованиям пегматитов в СССР посвятили многие годы А. Е. Ферсман, С. М. Курбатов, Д. С. Коржинский, А. Н. Заварицкий, К. А. Власов, В. Д. Никитин, С. А. Руденко, А. И. Гинзбург, Н. А. Солодов, Г. Г. Родионов, Б. М. Шмакин. Из зарубежных исследователей нельзя не отметить Ф. Хесса, К. Лендса, В. Шеллера, Е. Камерона.

История изучения пегматитов подробно рассмотрена М. В. Кузьменко (1971) и автором [Барабанов В. Ф., 1977], здесь отметим лишь, что особенно глубокий интерес исследователей пегматиты вызвали примерно полвека назад, когда появилась первая обобщающая работа по пегматитам Ферсмана [1931 г.].

Ниже нами будут рассмотрены лишь пегматиты гранитной магмы, хотя следует помнить, что пегматиты свойственны и средним, и основным, и щелочным породам.

Среди гранитных пегматитов исследователи издавна выделяли характерные типы. Так, Вернадский еще в 1914 г. выделил тип гранитных пегматитов с U, Th, Nb и Ta и второй тип с Cs, Rb, Li, Be, В и поставил вопрос: «не является ли это проявлением общего явления — двух разных процессов пегматитового расщепления всякой гранитной магмы, или мы имеем здесь проявление разного химического характера магм?» [Вернадский В. И., 1914 г., с. 1353].

Через десять лет для Забайкалья Вернадский выделил третий тип пегматитовых жил, назвав характерные для него элементы: W, Sn, F, Mo, Li, Bi, Al, Be [Вернадский В. И., 1923, с. 129].

Вернадский дал и характеристику химического состава пегматитов в целом, отметив, 1) что в пегматитовых жилах редко встречаются тяжелые металлы, столь характерные для жил, образованных водными растворами; 2) что для пегматитов характерны:

а) O, Si, Al, Fe, Mg, Ca..., т. е. те, что входят в состав жильных минералов и тела жил;

б) F, H, Ti, Li — в составе жильных минералов играющие большую роль, чем в теле жил;

в) Bi, Li, B, F, H, P, As, S, Cl — указывающие на роль газообразных процессов при образовании жильных минералов;

г) Cs, Rb, Tl, Be, Ta, Nb, Zr, Th, U, Sn, W, Mo, V, In, Sc, Y, TR, He — очень характерные элементы пегматитовых жил.

Вернадский также отмечал [1923, с. 129]: «Характерно нахождение водорода в виде гидроксильной группы (HO) в очень многих из этих минералов, что указывает на значение паров воды при их образовании» (разрядка моя. — В. Б.).

Классификацией пегматитов кроме Вернадского занимались многие другие исследователи. Первой достаточно обоснованной была классификация А. Е. Ферсмана, разработанная им в 1929—1938 гг. В настоящее время выделяют пегматиты:

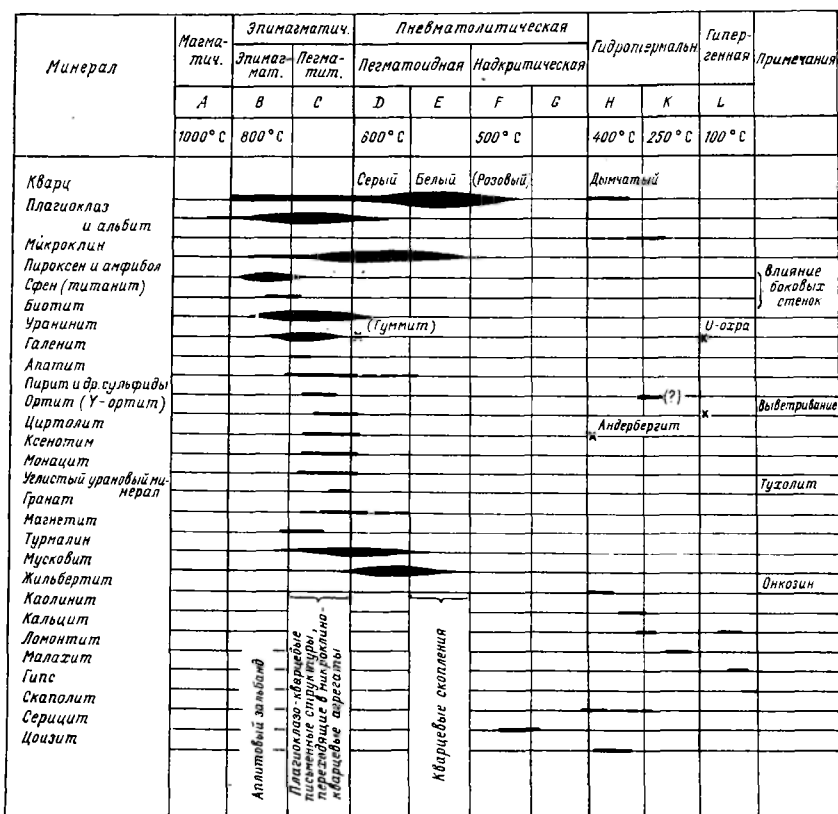
1) *слудоносные*. Они формируются на глубинах свыше 6 км и состоят из плагиоклаза, микроклина, кварца, мусковита, биотита, шерла, граната, апатита, берилла. Близкие по условиям образования пегматиты, состоящие в основном из полевых шпатов и кварца называются *керамическими*;

2) *редкометалльные*. Они образуются на глубинах 6—4 км от поверхности и состоят из микроклина (нередко амазонита), кварца, альбита, сподумена, мусковита, лепидолита, берилла, цветных и полихромных турмалинов, колумбита, танталита, касситерита, поллукита, топаза и др.;

3) *хрусталеносные*, образующие еще ближе к поверхности (4—3 км). Они состоят из микроклина, альбита, кварца, мусковита, биотита, а в полостях — занорышах — из топаза, ювелирного золотистого берилла, оптического флюорита, аметиста и пьезооптического горного хрусталя.

Минеральный состав гранитных пегматитов весьма разнообразен. В общей сложности в гранитных пегматитах известно более 200 минералов.

Существо физико-химических представлений Ниггли и Фогта, положенных Ферсманом в основу его генетической концепции происхождения пегматитов, подробно рассмотрено нами в другой работе [Барабанов В. Ф., 1977]. Поэтому остановимся



14.1. Геохимическая диаграмма для пегматитов.

здесь лишь на так называемой геохимической диаграмме пегматитового процесса.

Геохимическая диаграмма Ферсмана для гранитных пегматитов (фиг. 14.1) делит процесс формирования их на этапы: магматический, эпимагматический, пневматолитический и гидротермальный. Этапы делятся на геофазы: А, В, С, Д и т. д. Геофазам соответствуют определенные значения температуры. Из диаграммы следует, что формирование гранитных пегматитов в основном происходило в позднемагматическую и пневматолитическую стадию при температурах 800—500°С. Из этой диаграммы следует далее, что такие минералы, как уранинит, апатит, ортит, турмалин (шерл), гранат, мусковит и некоторые другие, образовались очень рано, в геофазы В и С, задолго до кристаллизации главной массы микроклина и кварца. Этим подчеркивалось огромное значение высоких ЭК Y, Zr, Ce, P, U, Fe, входящих в состав перечисленных минералов. Диаграмма

отводит весьма скромную роль гидротермальному процессу. В геофазы Н—К образуется лишь небольшое количество дымчатого кварца, альбита, пирита, жильбертита, каолина, кальцита, скаполита.

Идеи Ферсмана получили развитие в трудах К. А. Власова [1965 г.]. Однако в целом последующие исследования минералогии и геохимии пегматитов, внося много нового в познание генезиса этих минеральных тел, показали несостоятельность основных положений гипотезы Ферсмана и прежде всего его «геохимических диаграмм». Дело в том, что вся градуировка диаграмм у Ферсмана построена на двух реперах: температурном переходе β -кварца в α -кварц при 573°C и критической точке воды ($374,3^{\circ}\text{C}$). Ферсман считал, что точка, разделяющая геофазы С и D, соответствует верхней критической точке Q диаграммы Фогта—Ниггли. Она знаменует переход трехфазной магматической системы в надкритическую (флюидную) систему твердая фаза—газ. Ферсман писал: «Вся область трехфазных высокотемпературных систем лежит в поле α -кварца, а весь пневматолитический процесс между Q и P в области устойчивости β -кварца». Однако переход β -кварца и α -кварца при 573°C отвечает давлению 1 атм ($\approx 10^5$ Па). Повышение же давления, как это известно со времен работ Р. Гибсона [Gibson R, 1928 г.], повышает точку перехода, и при давлении 3 тыс. атм, что отвечает глубине 10 км, точка перехода поднимается до 643°C , а по данным Х. С. Йодера, [1954 г.], и до 653°C , т. е. увеличивается на 70°C . Как же узнать, при каком давлении формировалась данная пегматитовая жила? Но даже если ответить на этот вопрос, мы не могли бы установить границ между геофазами С и В, В и А, D и Е, Е и F, F и G, ибо никаких объективных геохимических данных для них гипотеза Ферсмана не приводит.

Еще хуже обстоит дело со вторым репером — критической точкой воды — $374,3^{\circ}\text{C}$. Такая точка, действительно, существует у дистиллированной воды. Но ведь пегматитовый раствор насыщен различными соединениями и газами. Из физической химии известно, что многие соединения повышают температуру перехода в надкритическое состояние. Например, хлористый натрий, если он содержится в количестве всего лишь 5 %, повышает критическую температуру воды на 50°C . По данным М. И. Равича [1952 г.], «в насыщенных водных растворах KCl, NaCl, KBr критические явления не имеют места ни при каких температурах». Поэтому, не зная концентрации вещества в растворе, из которого формируется пегматит, принимать критическую точку его на диаграмме за 400°C недопустимо. Ферсман и сам понимал шаткость своей температурной градации пегматитового процесса и, доверяя лишь точке инверсии кварца, предупреждал: «точка границы геофаз С и D... совершенно определена и градуируется, не возбуждая сомнений

в ее точности. Гораздо хуже обстоит дело с градировкой других точек» (разрядка моя.— В. Б.).

Особенно серьезной критике концепция Ферсмана была подвергнута А. Н. Заварицким (1884—1952). Свою концепцию Заварицкий представил в виде схемы изобарического охлаждения силикатного расплава. Она рассмотрена нами в другой работе [Барabanов В. Ф., 1977].

Подчеркивая огромную роль в формировании пегматитов перекристаллизации горных пород под воздействием остаточных газовых растворов, Заварицкий писал: «Мы приходим к совершенному отрицанию особой пегматитовой магмы или особого пегматитового расплава».

Приблизительно в это же время появляются первые работы В. Д. Никитина [1949 г., 1952 г., 1955, 1960 г.]. Существо генетической концепции Никитина видно из следующих его слов: «Пегматиты со всеми присущими им особенностями строения возникли из жильных тел обычных магматических пород (гранитов, гранит-аплитов) путем перекристаллизации этих пород и их метасоматического преобразования».

Развивая идеи Никитина, его ученики С. А. Руденко и В. П. Зуева [1974 г.] показали, что процесс формирования пегматитов складывается из трех последовательно протекающих стадий: перекристаллизации, метасоматоза и свободной кристаллизации. Первая стадия, как правило, интенсивно проявлена в пегматитах всех формаций, вторая — в пегматитах редкометальной формации, третья — в хрусталеносных пегматитах.

Итак, каков же генезис пегматитов? В природе, по-видимому, существуют пегматиты двух типов. В одних отчетливо видны процессы кристаллизационной дифференциации магматогенного материала. Таковы пегматиты Казахстана, Карелии, Кольского полуострова, Забайкалья. Второй тип — это пегматиты, в которых процессы замещения являются ведущими. Таковы пегматиты Ильменских гор (Южный Урал), Борщовочного кряжа и некоторых других районов. Поэтому, как по составу и строению пегматиты не однотипны, так, вероятно, не одинаков и их генезис.

К такому же заключению приходят и другие исследователи пегматитов [Родионов Г. Г., 1974 г.].

РЕДКОМЕТАЛЬНЫЕ ПЕГМАТИТЫ. Они заметно отличаются от других гранитных пегматитов широко проявленными процессами замещения, многообразной минерализацией и другими особенностями.

Промышленное значение редкометальных пегматитов определяется многими факторами и в их числе геологическим возрастом. Согласно Н. А. Солодову и Д. А. Захаровскому [1968 г.], от 72 до 90 % всех запасов Li, Rb, Cs, Ta, Nb и некоторых других редких элементов приходится на пегматиты докембрия, от 10 до 20 % их связано с палеозойскими пегматитами и лишь

1—10 % приходится на мезо-кайнозойские образования. По-видимому, процесс становления древних гранитов, генерирующих пегматитовые расплавы-растворы, протекал в относительно спокойных условиях, длительное время, поэтому «вызревание» пегматитовых очагов в докембрии достигало более высокой степени.

Минералогия редкометалльных пегматитов чрезвычайно богата. Например, сподуменовые пегматиты, по данным Н. И. Гинзбурга [1959 г.], состоят из, об. %: кварца 24—49, плагиоклаза 21—40, сподумена 3—51, светлой слюды 3,5—14, микроклина 0—8, шерла 0,5—3,9, апатита 1—2. В сподуменовых пегматитах встречаются также флюорит, фергусонит YNbO_4 , колумбит, гатчетолит $(\text{U}, \text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6 \cdot (\text{OH}, \text{F})$, холмквистит $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, сидерит, касситерит и многие другие минералы. Газово-жидкие включения в этих минералах содержат CO_2 , CH_4 , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca , Mg , Na и др., т. е. свидетельствуют о том, что растворы, участвовавшие в формировании пегматитов, были сильно минерализованными [Шешулин, Г. И., 1961 г.].

Многие редкометалльные пегматиты являются вместилищем драгоценных камней. Так, всемирно известные литиевые пегматиты Пэла (Калифорния, США), насчитывающие более 400 жил [Snyder D., 1962 г.], содержат драгоценные аквамарин и морганит (розово-красный берилл), полихромные турмалины (рубеллиты, дравиты, индиголиты и др.)*, розово-сиреневый прозрачный сподумен (кунцит) и многие другие. Среди минералов редкометалльных пегматитов особенно многообразны фосфаты. Так, только в последние годы в пегматитах Палермо (Нью Гэмпшир, США) и Минас Жерайс (Бразилия)** описаны [What's new in minerals, 1973 г.; Cassedane J., 1981 г.] следующие фосфаты: в Пелермо — витлокит $\text{Ca}_9(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_7\text{H}[\text{PO}_4]_7$, чилдренит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})\text{Al}[\text{PO}_4](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, палермонт $\text{Li}_2\text{SrAl}_4(\text{OH})_4[\text{PO}_4]_4$, бьяреббит $\text{Ba}(\text{Mn}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Al}_2(\text{OH})_3[\text{PO}_4]_3$, штрунцит (стевартит) $\text{Mn}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, монокл., лауэит $\text{Mn}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, трикл., бераунит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_5^{3+}(\text{OH})_5[\text{PO}_4]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, метастренгит $\text{Fe}^{3+}[\text{PO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, джахнзит (ксантхоксенит) $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{MgFe}^{3+}\text{OH}[\text{PO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, хуреалулит $(\text{Mn}, \text{Fe})_5\text{H}_2[\text{PO}_4]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, месселит $\text{Ca}_2\text{Fe}[\text{PO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, рокбриджит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})\text{Fe}_4^{3+}(\text{OH})_5[\text{PO}_4]_3$; в Минас-Жерайс — трифилин $\text{LiFe}^{2+}[\text{PO}_4]$, саркопсид $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca})_3[\text{PO}_4]_2$, монокл.,

* Ювелирные турмалины из пегматитов долины Пэла добываются более 100 лет. За это время здесь извлечено свыше 700 кг драгоценного сырья [O'Donoghue M., 1979 г.]. На месторождении Итатиана (Бразилия) недавно извлечен штупф кристаллов рубеллита массой около 4 т. Отдельные кристаллы красного турмалина в этом штупфе достигали 45 см в длину [Keller P. C., 1979].

** Пегматиты Минас-Жерайс, кроме драгоценных камней, разрабатываются также на касситерит и танталовые минералы и в меньшей степени на сподумен [Heinrich E. W., 1964].

гетерозит $\text{Fe}^{3+}[\text{PO}_4]$, графтонит $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca})_3[\text{PO}_4]_2$, монокл., вольфеит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_2\text{OH}[\text{PO}_4]$, бериллонит $\text{NaBe}[\text{PO}_4]$, аллюаудит $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{H}_2)_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_3[\text{PO}_4]_3$, амблигонит $(\text{Li}, \text{Na})\text{Al}(\text{F}, \text{OH})[\text{PO}_4]$, вивианит $\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, лудламит $\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, рокбриджит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})\text{Fe}_4^{3+}(\text{OH})_5[\text{PO}_4]_3$, чильдренит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})\text{Al}(\text{OH})_2[\text{PO}_4]$, фосфферрит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_3[\text{PO}_4]_2$, фосфосидерит $(\text{Fe}^{3+}[\text{PO}_4]) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, рошерит $(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}^{2+})\text{BeOH}[\text{PO}_4]$, гердерит $\text{CaBe}(\text{F}, \text{OH})[\text{PO}_4]$, салесит $\text{Mg}[\text{UO}_2]_2[\text{PO}_4]_2$, лауэит $\text{MnFe}^{3+}(\text{OH})_2[\text{PO}_4]_2$, цириловит $\text{NaFe}_3^{3+}(\text{OH})_4[\text{PO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, месселит $\text{Ca}_2\text{Fe}[\text{PO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, таворит $\text{LiFe}^{3+}\text{F}[\text{PO}_4]$, вашегит $\text{Al}_4(\text{OH})_3[\text{PO}_4]_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

В литиевых пегматитах известно более 20 висмутовых минералов [Von Knorring O., 1975 г.]. И в их числе такие редкие, как бисмит Bi_2O_3 , монокл., силленит Bi_2O_3 , куб., бейерит $(\text{Ca}, \text{Pb})\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$, вейландит $(\text{Bi}, \text{Ca})\text{Al}_3[\text{PO}_4, \text{SiO}_4]_2(\text{OH})_6$, бисмоклит BiOCl , кёхлинит Bi_2MoO_6 , русселит Bi_2WO_6 , висмутотанталит $\text{Bi}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_4$, вестгрениит $(\text{Bi}, \text{Ca})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6(\text{OH})$, пухерит BiVO_4 , ромб., клинобисванит BiVO_4 , монокл. и др.

Что же нового внесено в учение о пегматитах в целом в последние десятилетия? Остановимся лишь на нескольких вопросах.

ГЕОХИМИЯ ПЕГМАТИТОВ. Геохимия пегматитов сложна и пока еще слабо разработана. М. В. Кузьменко и Н. А. Солодов [1965 г.] обратили внимание на единство процессов, характеризующих становление интрузивов и формирование пегматитов. Последние, по их мнению, являются в этом отношении моделью магматического процесса. В тех и других идентичны механизм образования зональности и общая направленность дифференциации кислой магмы, выражающаяся в последовательной смене плагиогранитов плагиомикроклиновыми, а затем микроклин-альбитовыми и существенно альбитовыми образованиями. Там и здесь в поздних фазах часто появляются сподумен, амблигонит, литиевые слюды, берилл и другие редкометалльные минералы. В обоих случаях — в гранитоидах и пегматитах — в ходе дифференциации уменьшается содержание Rb, Cs, Tl, снижаются отношения изморфных пар $\text{Ca} : \text{Na}, \text{Mg}; \text{Fe}, \text{Mg} : \text{Li}, \text{Fe} : \text{Mn}, \text{K} : \text{Rb}, \text{K} : \text{Cs}, \text{K} : \text{Tl}, \text{Rb} : \text{Cs}, \text{Nb} : \text{Ta}$. В том и другом случаях аналогичны картины метасоматических изменений — грейзенизации, альбитизации и др.

П. П. Боровиков и Т. С. Игнатьева [1969 г.] отметили, что в пегматитах Карело-Кольского региона с редкометалльным оруденением характерны относительно высокие содержания аксессуарных Li, Rb, Cs, Be, Ta, Sn, Nb, Tl. В слюдоносных пегматитах характерны Sr, Sb, La, Yb, Cr, Ni, V, а иногда Y, Ce, Mo и Cu.

Аналогичные наблюдения позволили Н. А. Солодову [1969] рассчитать в гранитных пегматитах кларки для ряда элементов. Они оказались, %: Li — 0,022, Be — 0,0022, Na — 2,32, K —

3,63, Rb — 0,043, Nb — 0,023, Sn — 0,003, Cs — 0,0044, Ta — 0,0018, Tl — 0,0002.

А. А. Беус [1966 г.] пришел к заключению, что уже по содержанию Ta и Nb в мусковитах из пегматитов последние можно разделить на керамические (Ta — $3,5 \pm 0,8$, Nb — 62 ± 10 г/т) и редкометалльные (Ta — 26 ± 8 — 49 ± 10 , Nb — 220 ± 34 г/т).

Ю. С. Слепнев [1964 г.], исследуя геохимические особенности редкометалльных пегматитов, привел средний состав четырех их типов и их материнских гранитов. Он показал, что на ранних этапах пегматитового процесса основное количество Li накапливается в виде сподумена. Rb, Ga и Tl рассеиваются в структурах микроклина и мусковита. Nb и Ta, образуя отчасти акцессорный колумбит-танталит, рассеиваются в структурах касситерита, слюды и даже микроклина, где фиксируются в тысячных долях процента. Основная масса Sc рассеивается в касситерите, гранате, колумбите. На заключительных стадиях процесса по отношению к Nb происходит увеличение Ta, Rb, Ga, Tl, а содержание Sc падает. В связи с этим центральные зоны пегматитовых жил обогащаются Ta и другими редкими элементами, в том числе в мусковите и турмалине растет содержание Ga, Tl. Поздняя альбитизация сопровождается выносом Li, Rb, Cs и K во вмещающие породы. В ореоле рассеяния редких элементов накапливается касситерит.

Следует заметить, что деление пегматитов на группы уже потому весьма условно, что составы их в силу тех или иных причин весьма сильно колеблются и связаны между собой постепенными переходами.

Поскольку 90 % гранитных пегматитов редкие элементы в промышленных количествах практически не содержат, можно предполагать, что их появление связано с процессами гидротермального преобразования ранее образовавшихся, «стерильных» по редкометалльной минерализации гранитных пегматитов.

Изучение редкометалльных пегматитов дает обширный фактический материал, который подтверждает и эту точку зрения, берущую начало [Барабанов В. Ф., 1977] со времен Ф. Хесса, В. Шеллера, К. Лендса и других ранних исследователей пегматитов. Так, Л. Н. Рудовская [1964 г.] показала, что слюды из ранних (микроклин-олигоклазовых) пегматитов северо-западного Беломорья содержат, %: Nb — 0,013, Ta — 0,004, а из поздних (микроклин-альбитовых) пегматитов — соответственно 0,036 и 0,01, т. е. к концу пегматитового процесса эти элементы накапливаются и даже дают собственные Nb- и Ta-минералы. Аналогичным образом ведет себя Hf. Его накопление коррелирует с увеличением количества альбита. В целом в поздних пегматитах Rb накапливается в микроклин, Li, Cs — в слюдах и др.

ТАБЛИЦА 14.1

Содержание некоторых элементов в акцессорных минералах пегматитов Чупы [по Леоновой В. А., 1965 г.]

Минерал	Элемент	Содержание в минерале из		
		гнейсов	мигматитов	пегматита
Циртолит	ZrO_2/HfO_2	38,5	31,5	14,7
Апатит	U, г/т	13,2	61,0	82,0
	$\Sigma[Ce]/\Sigma[Y]$	9,8	—	1,8
Эпидот	U, г/т	5,3—5,7	—	1000

Очень интересные данные получены о распределении и других элементов в породообразующих и акцессорных минералах пегматитов. Так, В. А. Леонова [1965 г.] установила, что в слюдоносных пегматитах Чупы в направлении от вмещающих гнейсов к пегматитовому телу содержание одних элементов растет, других — падает (табл. 14.1).

Г. П. Сафронова [1966 г.] выяснила, что в породообразующих минералах пегматитовых жил Северной Карелии содержание микропримесей определяется положением этих минералов в теле жил. Так, микроклин и мусковит в осевой части жил по сравнению с зальбандами жил обогащены Li, Rb, Cs, Be, Pb, Ti, а плагиоклаз и биотит на контакте жил, напротив, обогащены соответственно Sr и Ba (плагиоклаз) и Ni (биотит).

Е. Д. Калита и Л. П. Чернышкова [1965 г.] установили, что в пегматитах Волыни содержание Rb в микроклин-пертите увеличивается от приконтактных зон к центру в 4 раза, Li — от 0,0084 до 0,016 %, Cs — от 0,001 до 0,005. Авторы считают, что высокие содержания в микроклине Rb (0,25 %) и в слюде Li (3,19 %), Rb (1,27 %), Cs (0,055 %) могут служить указанием на присутствие в пегматитах пьезокварца.

Б. М. Шмакин [1971 г.], рассмотрев распределение элементов-примесей в полевых шпатах и слюдах пегматитов Восточной Сибири, показал, что в мусковитовых пегматитах, содержащих акцессорный берилл, наблюдается повышенное содержание Be во всех минералах, а также повышение концентраций Pb и Cs в минералах зон альбитизации.

Е. Б. Знаменский и Б. М. Шмакин [1966 г.] установили, что превращение биотита в мусковит в пегматитах Мамского района сопровождается высвобождением значительных количеств Fe, Ti, Nb, Sn, Zn, Mo, Be, Pb, Ti, Hf. Авторы полагают, что «вынесенные из биотитов элементы..., по-видимому, явились одним из источников... акцессорной минерализации, которая наблюдалась в слюдоносных пегматитах».

ПРОЦЕССЫ ЗАМЕЩЕНИЯ В ПЕГМАТИТАХ. Метасоматические процессы в пегматитах установлены многочислен-

ными исследователями. Впервые эти явления были описаны в пегматитах Норвегии В. К. Брёггером [Brögger W. C., 1890 г.]. В последние десятилетия они получили новые многочисленные подтверждения. Так, после знаменитых работ В. Д. Никитина А. А. Беус [1961 г.] в качестве примера роста кристаллов-метасом описал замещение микроклина футляровидными кристаллами берилла и колумбита.

Л. А. Приказчиков [1965 г.] проследил процессы замещения на различных стадиях формирования пегматитов Волыни и показал, что в конечном счете они способствуют формированию мономинеральных зон.

Е. С. Антонюк [1968 г.] подтвердил метасоматическую природу акцессорного уранинита в пегматитах Кольского полуострова, ранее установленную В. Д. Никитиным. Малиредди Рао и В. В. Гордиенко [1968 г.] описали псевдоморфозы светлой слюды («мусковита») по турмалину в пегматитах Беломорья. Процесс псевдоморфизации, по их мнению, связан с заключительным гидротермальным этапом пегматитового процесса. В. И. Павлишин [1973 г.] кристаллохимически объяснил метасоматическую природу слюд в гранитных пегматитах. Исследуя гранаты из пегматитовых жил района р. Стрельны (Кольский полуостров), О. Ф. Мец [1979 г.] показала, что спессартин-альмандины в теле названных пегматитов имеют метасоматическую природу.

В целом многочисленные исследователи последних лет для пегматитов гранитных и негранитных приводят целый ряд доводов в пользу их метасоматического генезиса.

Процессы замещений особенно многообразны и интенсивны в редкометальных пегматитах. П. Черный [Cerny P., 1970 г.] проследил изменения петалита $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, сподумена $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, берилла $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\cdot\text{O}_{18}$ и фосфатов в редкометальных пегматитах. Петалит вначале частично замещается альбитом и кварцем, затем агрегатом сподумена и кварца вплоть до образования полных псевдоморфоз. Еще позже развивается кукейт $\text{LiAl}_4[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ с кварцем, сапонитом $\text{Na}_{0,33}\text{Mg}_3[\text{Al}_{0,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}](\text{OH}_2)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, гейландитом и стильбитом. Конечная стадия изменения петалита — образование каолина и монтмориллонита.

Сподумен изменяется следующим образом. Вначале он замещается агрегатом альбита и эвкриптита LiAlSiO_4 . Эвкриптит замещается лепидолитом и мусковитом. Лепидолит превращается в кукейт, ассоциирующий с адуляром и цеолитами. Конечными продуктами изменения сподумена, как и в случае петалита, являются каолин и монтмориллонит.

В зависимости от pH растворов берилл в кислой среде замещается последовательно берtrandитом $\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$, эвклазом $\text{BeAlSiO}_4\text{OH}$, фенакитом Be_2SiO_4 . В щелочной среде — ромбическим эпидидимитом $\text{NaBeSi}_3\text{O}_7(\text{OH})$, моноклинным эв-

дидимитом $\text{NaBeSi}_3\text{O}_7\text{OH}$, бавенитом $\text{Ca}_4\text{Be}_2\text{Al}_2\text{Si}_9\text{O}_{26}(\text{OH})_2$, миларитом $\text{K}_2\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Be}_4\text{Si}_{24}\text{O}_{60} \cdot \text{H}_2\text{O}$, бититом $\text{LiCaAl}_2\text{X} \times (\text{AlBeSi}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. Конечными продуктами изменения берилла и в кислой, и в щелочной среде являются полевые шпаты, слюды и кварц.

Изменения фосфатов изучены менее детально и могут быть выражены следующим образом. Первичный, богатый железом трифилин $\text{LiFe}[\text{PO}_4]$ преобразуется в аллюаудит $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{H}_2)_2(\text{Fe}, \text{Mn})_3[\text{PO}_4]_3$ и гетерозит $\text{Fe}[\text{PO}_4]$. В других случаях богатый марганцем литиофиллит $\text{LiMn}[\text{PO}_4]$ превращается в ватулит $(\text{Na}, \text{Ca})\text{Mn}(\text{Mn}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_2[\text{PO}_4]_3$, затем в манган-аллюаудит $(\text{Na}, \text{Ca})_4(\text{Mn}, \text{Fe})_4(\text{Mn}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg})_8[\text{PO}_4]_{12}$, пурпурит $\text{Mn}^{3+}[\text{PO}_4]$ или сиклерит $\text{Li}(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+})[\text{PO}_4]$.

ТИПОМОРФИЗМ МИНЕРАЛОВ ИЗ ПЕГМАТИТОВЫХ ЖИЛ. А. Е. Ферсман [1940], как уже отмечалось выше, одним из первых дал описание типоморфных свойств минералов гранитных пегматитов. Многие из этих свойств впоследствии оказались более сложными и не столь однозначными, как он их понимал, однако подход Ферсмана в целом был весьма плодотворным. Приведем некоторые новые данные по типоморфизму минералов пегматитов.

Б. М. Шмакин [1972 г.] показал, что в слюдоносных пегматитах Мамского района плагиоклаз, сопровождая все стадии минерализации, кроме ранней щелочной, раскисляется последовательно от № 27 до № 2. В этом же направлении в нем снижается содержание Sr и Ba, а количество Be увеличивается.

Калиевый полевой шпат представлен пятью генерациями, охватывающими диапазон от раннего ортоклаза до максимального микроклина. Все эти генерации содержат Ba, Sr, Rb, при этом содержание первых двух элементов последовательно снижается, но в позднем микроклине появляется Li.

Мусковит, характеризующий поздние стадии процесса, представлен четырьмя генерациями. В трех первых из них постепенно растет содержание Be, Tl, Rb и Cs. Мусковит, развивающийся по биотиту, обогащен Mg, Li, Ti.

Турмалин представлен пятью генерациями. В ранней отмечено высокое содержание Ba, в самой поздней — Ti и Zn. Апатит встречается в виде кристаллов четырех генераций. Они содержат в виде примесей Mn, редкие щелочи, редкие земли. Содержание последних в поздних генерациях минимально. Гранат также представлен четырьмя генерациями. Поздние гранаты обогащены спессартиновой составляющей, щелочами и редкими землями.

Этот же автор в более поздней работе [Шмакин Б. М., 1974 г.] показал, что ранние генерации всех калиевых минералов (калиевый полевой шпат, биотит, мусковит) в слюдяных и редкометалльно-слюдяных пегматитах резко обогащены Ba и Sr и бедны Rb и Cs. В более поздних генерациях тех же

минералов содержание Ва и Sr понижается, а Rb и Cs, напротив, возрастает. В слюдах типичных слюдяных пегматитов содержание Ti максимально, слюды же редкометалльно-слюдяных пегматитов обогащены Nb, Ta, Sn и F. Поэтому отношение Ti:Nb может служить индикатором редкометалльной специализации пегматита. Типоморфными минералами мусковитовых пегматитов являются турмалины ряда дравит — бюргерит, альмандин, фторапатит, иногда акцессорные уранинит, циркон, ортит, монацит, берилл. В редкометалльно-мусковитовых пегматитах типоморфными минералами являются акцессорные касситерит, колумбит, берилл, сподумен, амблигонит.

РОЛЬ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД. Роль вмещающих пород как одного из важнейших источников минерального вещества пегматитовых жил была рассмотрена нами ранее [Барабанов В. Ф., 1977].

В работе А. С. Назаровой и др. [1960 г.], посвященной геологии месторождений редких элементов и написанной при участии А. И. Гинзбурга, говорится: «...Пегматитовые тела образуются путем выполнения определенных полостей и, частично, путем «переработки» вмещающих боковых пород... Особенно заметную роль играют процессы «усвоения» пегматитом вмещающих пород при образовании мусковитовых и урано-редкоземельных пегматитов...» [с. 90].

«Таким образом, с развитием процессов замещения в редкометалльных пегматитах связано преобразование вмещающих пород вблизи них и возникновение широких первичных ореолов рассеяния лития и рубидия, по которым с успехом можно искать слепые рудные тела» [с. 93] (разрядка моя. — В. Б.).

Е. Д. Белянкина [1961 г.] одной из первых показала прямую связь состава пегматитовых жил Ёны (Кольский полуостров) с вмещающими гранат-дистеновыми гнейсами. Отмечая обилие ксенолитов боковых пород в пегматитовых жилах и рассматривая их как указание на имевшую место ассимиляцию вмещающих пород, Белянкина пишет: «Полевое изучение распространения граната в пегматитовых жилах Ёнского месторождения позволяет предположить, что этот гранат в значительной мере является гранатом вмещающих пород, захваченным и в некоторой мере переработанным пегматитовым расплавом».

В. А. Леонова [1965 г.] на примере изучения отношений ZrO_2/HfO_2 в цирколите, $\Sigma[Ce]/\Sigma[Y]$ в апатите и U в ортите из вмещающих гнейсов и пегматитов показала тесную связь между составом пегматитообразующего материала и составом тех свит, в которых этот материал формировался.

И. К. Карпов и Е. Н. Антипова [1965 г.] показали, что пегматиты Мамского поля по сравнению с вмещающими породами обогащены Na и K, обеднены Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg и Ca и

имеют близкие содержания Al и Si. Эти соотношения обусловлены перераспределением вещества в стадию пегматитообразования, а не привнесом вещества извне. При этом выносимые фемические компоненты фиксируются в пропластках гранат-пироксен-амфибол-эпидотовых пород.

Д. А. Великославинский [1965 г.] отметил влияние состава вмещающих пород на состав пиральспитовых гранатов из пегматитов Байкальского нагорья. По его данным, возрастание содержания пиропы (или MgO) в пиральспитах от пегматитов через метапилиты к амфиболитам обусловлено возрастанием содержания MgO в сумме $FeO + MgO + MnO$, наблюдающемся во вмещающих породах.

А. С. Никаноров [1969 г.] пришел к заключению, что часть пегматитов беломорского метаморфического комплекса образовалась в результате метасоматических процессов за счет вмещающих метаморфических пород.

А. П. Калита [1969 г.] показал генетическую связь различных типов пегматитов с определенными типами беломорских парагнейсов или анатектических гранитов. В качестве основного доказательства использована близость количественных отношений главных породообразующих минералов. Дополнительным критерием оказалась близость качественного состава редких элементов в пегматитах и в материнских породах.

В. М. Макагон и др. [1969 г.] нашли, что среди пегматитов Мамского района есть группа гранитных плагиопегматитов, образовавшихся при перекристаллизации и сегрегации материнского материала вмещающих гнейсов и сланцев.

А. Холл [Hall A., 1969 г.] по содержанию малых элементов и Rb в биотите и мусковите гранитоидов Донегал (Северная Ирландия) обнаружил систематическую вариационную связь состава слюд с составом вмещающих пород.

Б. М. Шмакин [1973 г.] привел доказательства того, что близкие содержания Ba, Sr, Rb, Pb, La, Y и отношения $Ba : Rb$, $K : Pb$, $[Ce] : [Y]$ в мусковитовых пегматитах и ультраметаморфических гранитов свидетельствуют о генетической связи тех и других.

Л. Г. Кузнецова и др. [1976 г.] показали, что содержание Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg, Zn, Cu, Ni и Cr в биотитах поля редкометальных пегматитов контролируется в основном исходным составом вмещающих пород. Возле жил «первичный» биотит перекристаллизовывается и обогащается Li, Rb, Cs.

Таким образом, имеется много свидетельств тому, что состав пегматитовых жил повсеместно теснейшим образом связан с составом вмещающих пород и не может быть объяснен лишь кристаллизацией остаточного расплава гранитной магмы.

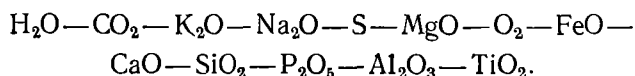
ГЕОХИМИЯ СКАРНОВОГО ПРОЦЕССА

При метасоматическом замещении пород их компоненты могут либо перемещаться посредством диффузии через поровые растворы (диффузионный метасоматоз), либо переноситься течением порового раствора (инфильтрационный метасоматоз), либо перемещаться одновременно тем и другим способом.

Д. С. Коржинский, 1962

Скарновые месторождения* обычно образуются на контактах изверженных гранитоидов и вмещающих или обрамляющих их карбонатных пород. Наиболее полным и исчерпывающим пониманием геохимии процессов скарнообразования мы обязаны работам акад. Д. С. Коржинского и его учеников — В. А. Жарикова, Л. И. Шабынина и др.

Многолетними исследованиями флогопитовых месторождений Алдана и Прибайкалья, скарновых месторождений Урала Коржинский показал, что при постмагматических процессах минералообразования элементы, принимающие участие в этих процессах, могут быть разделены на *подвижные компоненты* и *малоподвижные* или *инертные*. Общий ряд подвижности может быть изображен следующим образом:



Здесь наиболее подвижным компонентом является H_2O , наименее подвижным — TiO_2 . По мере того как подвижность компонентов падает, возрастает их инертность. И если помнить, что количества P_2O_5 и TiO_2 в скарнообразовании обычно невелики, то оказывается, что минералообразование в скарнах управляется, по сути дела, химическими потенциалами трех инертных компонентов — CaO , SiO_2 и Al_2O_3 .

Коржинский показал, что скарны могут развиваться на месте как вмещающих (*экзоскарны*), так и интрузивных пород (*эндоскарны*). Однако весьма длительный и сложный характер процесса скарнового минералообразования может затушевывать разницу между эндо- и экзоскарнами, и тогда, пожалуй, единственным критерием для их различия будет присутствие инертных компонентов. Так, наличие в скарнах титаносодержащих минералов будет служить доказательством того, что мы имеем дело с эндоскарнами.

* История развития учения о скарнах рассмотрена в «Генетической минералогии» [Барabanов В. Ф., 1977].

Скарны образуются в результате диффузионно-метасоматического обмена компонентами между контактирующими силикатными и карбонатными породами. Двойной диффузионный обмен, *биметасоматоз*, в свою очередь осуществляется благодаря активному участию в процессе высокотемпературных растворов. Последние несут высокоподвижные компоненты: щелочи, углекислоту, железо, магний и др. Но они не способны переносить на большие расстояния CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 .

Эти компоненты в основном заимствуются на месте, из боковых пород: CaO берется из карбонатных пород, кремнезем и глинозем — из гранитоидов.

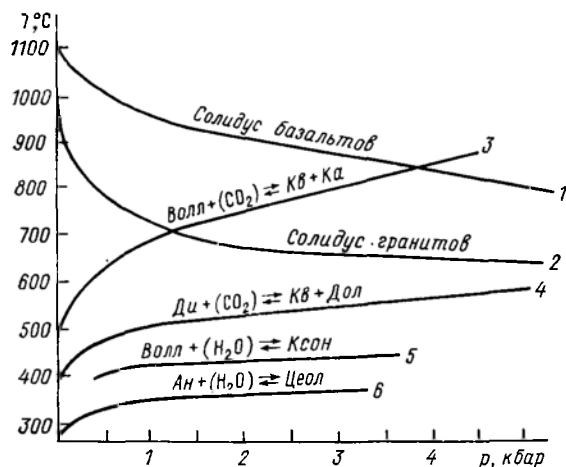
Коржинский в 1953 г. дополнил концепцию биметасоматизма и диффузионного метасоматизма представлениями об инфльтрационном метасоматизме. Инфльтрационный метасоматизм предполагает привнос постмагматическими растворами инертных и малоподвижных компонентов.

«Предположим, что контакт пород, например известняка и кварцита, пересечен трещиной, по которой поднимается поток послемагматических растворов... Если обе породы достаточно прогреты под воздействием магматического тела, то прошедшие через пласт кварцита растворы при вступлении в известняк начнут его замещать скарновыми минералами. В этом замещении будут участвовать не только кремнезем и другие компоненты, заимствованные из нижележащего пласта кварцита, но и более подвижные компоненты, внесенные из магматического тела, например магний, железо и пр.

Рассмотренный случай может быть назван «контактово-инфльтрационным» метасоматозом...» [Коржинский Д. С., 1955, с. 384—385].

По составу скарны можно разделить на известковые и магнезиальные, а по механизму образования, таким образом, те и другие — на *инфльтрационные* и *диффузионные*. Главными минералами магнезиальных скарнов являются форстерит, клинопироксены, шпинель, паргасит, флогопит, скаполит, плагиоклаз, ортоклаз, кальцит, апатит. Наиболее обычными минералами известковых скарнов являются гроссуляр-андрадиты, диопсид-геденбергиты, иногда богатые иогансенитовой составляющей, волластонит, родонит, везувиан, эпидот, скаполиты, плагиоклазы, калиевый полевой шпат, сфен, апатит.

В. А. Жариков [1968 г.] показал, что парагенезисы известковых скарнов дают основание для интерпретации температуры и глубинности их образования. Так, на фиг. 15.1 приведена T — p -диаграмма, на которой сведены результаты экспериментальных исследований полей устойчивости и данные по синтезу контактовых и скарновых минералов. Кроме кривых солидуса насыщенных водой расплавов базальта (1) и гранита (2) на диаграмме приведены кривые образования волластонита путем: а) реакции между кварцем и кальцитом под



15.1. Условия образования известковых скарнов [Жариков В. А., 1968 г.].

давлением CO_2 (кривая 3) — по данным О. Таттла и Р. Харкера, б) разложения ксонотлита (кривая 5) — по данным Р. Роя. Рассчитанная автором кривая равновесия $\text{Ди} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Кв} + \text{Дол}$ показана под номером 4. Нижний температурный интервал скарнообразования охарактеризован кривой 6 устойчивости анортита и экспериментальными данными по эпидоту и цоизиту Х. Файфа, Х. Винклера и Н. Нитца.

В. А. Жариков указывает, что наиболее сложно определить глубины образования известковых скарнов. Верхний предел можно провести на глубине 1,0—1,5 км, основываясь на известных соображениях Коржинского [1964 г.], показавшего, что в условиях меньших глубин высокотемпературные гидротермальные процессы не проявляются. Нижняя граница распространения типичных известковых скарнов определяется устойчивостью характерных кальциевых силикатов и алюмосиликатов — волластонита, гроссуляра и др. Точную границу провести трудно, так как она зависит от двух неизвестных факторов: от мольной доли углекислоты в водных растворах и от того давления, которое развивает флюидная фаза и которое составляет часть общего давления нагрузки. Если принять температуры ниже солидуса гранитов, то, оценивая все экспериментальные данные и рассмотренную зависимость состава сосущих скаполита и плагиоклаза, нижнюю границу распространения типичных известковых скарнов можно оптимально провести на глубине 15—16 км. Она служит границей между мезоабиссальной и абиссальной фациями глубинности. Граница, конечно, условная, и в зависимости от геологической и физико-химической обстановки может смещаться. Но в то

же время несомненно, что оптимальные условия глубинности известковых скарнов намечаются менее 12—15 км, а оптимальные условия абиссальной — 20 км и более. Это подтверждается всей совокупностью физико-химических и геологических данных.

Температурный диапазон процесса образования известковых скарнов оценивается от 1000 до 400 °С (может быть, даже до 350 °С). Если же исключить сравнительно редкие высокотемпературные контактовые образования безгроссуляровой ступени, то главный температурный диапазон скарнов от 800 до 400 °С.

Минералогия скарнового процесса была детально изучена С. М. Курбатовым на контактовых месторождениях Хакассии (Минусинский край). Им установлено, что скарны Хакассии почти повсеместно состоят из диопсида, граната, скаполита, волластонита, везувиана, эпидота; в скарнах очень часто встречаются также серицит, адуляр, альбит и в меньшем количестве аксинит, сфен, хлорит, уралитовая роговая обманка, серпентин и пренит. Рудные минералы здесь представлены магнетитом, пиритом, халькопиритом, пирротинном, сфалеритом, висмутином, галенитом и др. На месторождениях добываются медный колчедан и продукты его изменения: борнит, халькозин, ковеллин.

Общая схема минералообразования в скарнах Хакассии приведена в табл. 15.1. Из таблицы следует, что в процессе скарнового минералообразования происходит накопление значительных количеств альбита и адуляра. Действительно, многочисленные исследования показывают, что полевые шпаты — характерные минералы скарновых месторождений. На других скарновых месторождениях (Лянгар, Чорух-Дайрон) с полевошпатово-кварцевой ассоциацией связано выделение рудных минералов — шеелита, молибденита, сульфидов меди и железа [Рехарский В. И., 1961 г.].

Данная схема минералообразования, будучи верной в своей основе, естественно, не отражает всей сложности химических процессов формирования скарнов. И минеральные виды, которые были названы выше (пироксены, амфиболы, полевые шпаты и др.), естественно не рисуют подлинной картины процесса. В этом отношении более полную картину дают результаты детального минералого-геохимического изучения скарнообразования на шеелитовых рудопоявлениях Северо-Западного Приладожья [Калиничева Г. И., Барабанов В. Ф., 1980 г.; Гавриленко В. В., Барабанов В. Ф., 1980 г.; Гордукалов А. И., Барабанов В. Ф., 1980 г.].

Шеелитовые рудопоявления Приладожья располагаются в обрамлении купольных структур (Латвасюрской, Йокирантской, Кирьявалахтинской, Яккимской), центральные части которых представляют собой сложный комплекс мигматитов и гнейсо-гранитов докарельского возраста (PR_{1-2}). По периферии куполов развиты метаморфизованные вулканогенно-осадочные

ТАБЛИЦА 15.1
Схема минералообразования при процессах формирования скарнов

Интрузивная порода (кварцевый диорит)	Эндоскарн	Скарновые минералы и продукты их изменения в поздние стадии процесса минералообразования	Экзоскарн	Внешающие породы (доломиты- язрванные известняки)
Плаггиоклаз № 50	Серцит	Серцит		
	Альбит	Альбит		
	Скаполит	Скаполит	Эпидот	
	Гроссуляр	Андрадит	Эпидот	
	Альбит	Альбит		
Ортоклаз	Везувиян	Хромовый везувиян	Эпидот	
	Альбит	Альбит		
	Эпидот	Эпидот		
	Ортоклаз	Адуляр		
Роговая обманка	Диопсид	Диопсид-геденбергит	Уралит	Графит
	Сфен		Актинолит	Диопсид
Биотит	Роговая обманка		Тремолит	Органиче- ское ве- щество
			Хлорит	
Кварц	Кварц (мало)		Кальцит	Кальцит
			Волластонит	Волла- стонит
Апатит	Апатит	Апатит		

ТАБЛИЦА 15.2

Минеральный состав рудовмещающих пород Северо-Западного Приладожья, %

Порода	Число проб	Пироксен	Плаг-оклаз	Кварц	Гранат	Везувиан	Роговая обманка	Тремолит	Карбонат	Цонзит	Серпигит
Участок Латвасюрье											
Пироксеновый скарн	4	76	6	5	0	0	5	0	4	2	4
Пироксен-кварцевый скарн	4	50	7	30	0	0	1	0	3	5	4
Пироксен-плаггиоклазовый скарн	3	42	30	10	0	0	5	0	3	5	5
Плаггиоклазовая жила	4	7	63	18	0	0	2	0	4	3	3
Пироксен-гранатовый скарн	1	47	5	10	20	0	3	0	5	5	5
Пироксен-амфиболовый скарн	1	50	5	5	0	0	0	27	5	1	7
Участок Коммунар											
Пироксен-кварцевый скарн	2	50	15	30	0	0	2	0	1	1	1
Пироксен-плаггиоклазовый скарн	7	35	35	20	0	0	3	0	1	5	1
Плаггиоклазовая жила	1	30	50	14	0	0	3	0	1	1	1
Участок Йокиранта											
Пироксен-амфиболовый скарн	2	60	5	5	0	0	11	0	5	7	7
Участки Менсунвара и Яккима											
Пироксен-везувиановый скарн	2	40	10	5	3	25	1	1	5	5	5
Пироксен-гранатовый скарн	2	45	5	10	20	3	1	1	5	5	5

отложения среднего протерозоя (питкярантская свита). Они представлены в основном сланцами и амфиболитами с включенными в них горизонтами скарнированных пород и скарнов. Скарны образуют пластообразные и линзообразные тела длиной 100—400 м при мощности от нескольких сантиметров до 20 м. По минеральному составу можно выделить следующие разновидности скарнов: пироксен-форстеритовые, пироксеновые, пироксен-амфиболовые, пироксен-плаггиоклазовые, пироксен-гранатовые, пироксен-гранат-везувиановые.

Минеральный состав рудовмещающих пород Приладожья приведен в табл. 15.2.

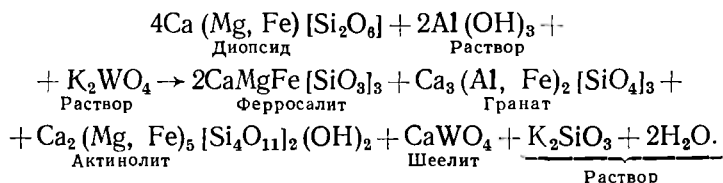
На участке Латвасюрье наблюдается постепенная смена пироксен-плаггиоклазовых скарнов пироксен-амфибол-гранат-везувиановыми. Процесс скарнообразования здесь неоднократно

осложнялся более поздними окварцеванием и фельдшпатизацией. Были детально изучены все порообразующие минералы из скарнов и гнейсо-гранитовых куполов, к которым скарны приурочены. Ниже дается описание лишь пироксенов и амфиболов из скарнов и плагиоклаза из куполов.

Пироксены присутствуют во всех разновидностях скарнов, составляя от 10—15 % массы в пироксен-плагиоклазовых и пироксен-амфиболовых скарнах до 70—80 % в пироксеновых скарнах. Из скарнов в различных участках Приладожья были отобраны и проанализированы 32 образца пироксенов. Расчет химических формул показал, что по составу пироксены шеелитоносных скарнов Приладожья относятся к серии диопсид-ферросалита (фиг. 15.2).

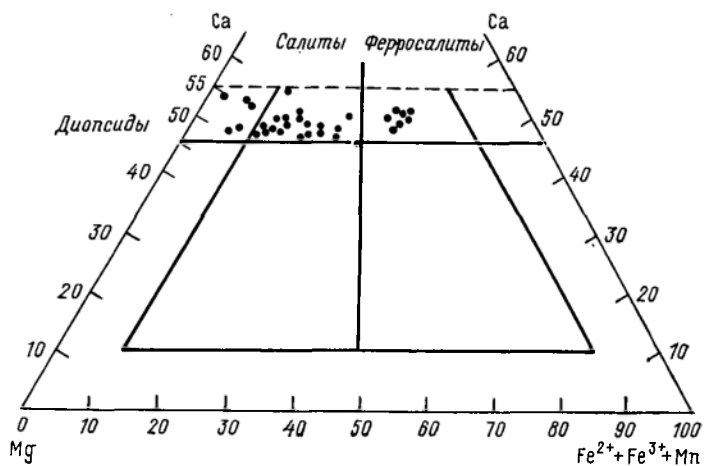
На фиг. 15.3 отчетливо видно, что более ранним по времени образования скарнам (А, Б) свойственны мелкозернистые диопсиды. В несколько более поздних пироксен-амфибол-плагиоклазовых скарнах (В) появляется салит, наконец, в крупнозернистых гранат-пироксеновых скарнах (Г, Д) развиты наиболее железистые ферросалиты. Интересно отметить, что здесь же вместе с богатыми железом ферросалитами появляется шеелит (квадраты) и пироксеновые скарны становятся рудоносными.

Дальнейшее исследование показало, что крупнозернистые скарны (Г, Д) несут на себе явные следы перекристаллизации и сегрегации минеральных фаз, при этом повышение железистости ферросалитов является следствием перераспределения в пироксенах кальция, часть которого в эту стадию процесса идет на образование актинолита, граната и (или) эпидота и шеелита по схеме

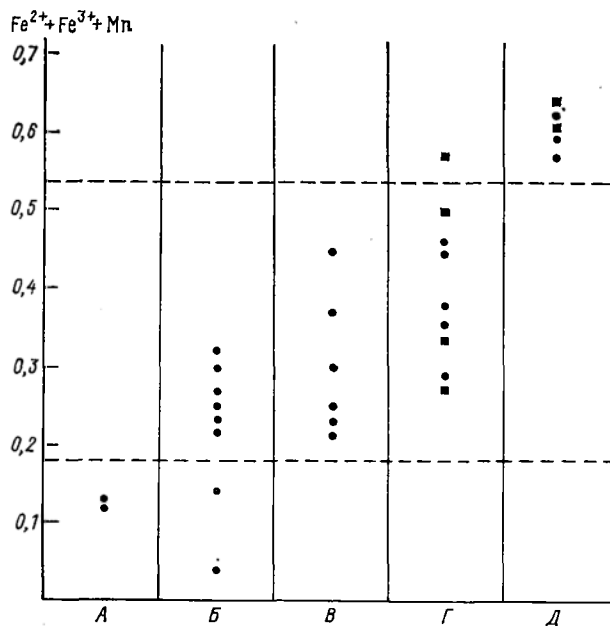


Приведенная схема, вытекающая из минералогических наблюдений и того, что мы знаем о геохимии W (гл. 17), находит себе подтверждение и в явлениях окварцевания, столь типичных для конечных стадий скарнового процесса в Приладожье. Что же касается непрерывности отмеченных процессов формирования скарнов, то ее можно видеть в обрамлении Латвасюрской структуры, где наблюдаются постепенные переходы одних типов скарнов в другие.

Изменение химизма пироксенов в процессе скарнирования охватывает и элементы-примеси (табл. 15.3). Для Mn, Zn, Sc, Co, Ni, Ti, W обнаруживается тенденция к увеличению средних содержаний в конечных железистых членах. Таким обра-



15.2. Химический состав пироксенов в числе атомов Ca, Mg, $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}$ на формульную единицу, %, по данным табл. 15.3.



15.3. Приуроченность диопсидов, салитов, ферросалитов к скарнам различных стадий, в числе атомов на формульную единицу.

ТАБЛИЦА 15.3

Средние содержания элементов-примесей в пироксенах
разной железистости*

Состав пироксенов	<i>Ng</i>	Число проб	W	Mn	V	Zn	Ni	Co
Диопсид	$<1,702 \pm 0,002$	7	1,7	0,10	4,7	0,012	3,8	5,7
Салит I	$(1,702-1,709) \pm$ $\pm 0,002$	13	1,4	0,27	14	0,030	8,2	12,0
Салит II	$(1,710-1,726) \pm$ $\pm 0,002$	18	2,7	0,29	17	0,050	15,5	14,7
Ферросалит	$>1,726 \pm 0,002$	4	2,6	1,35	20	0,290	21,5	21,5

Продолжение

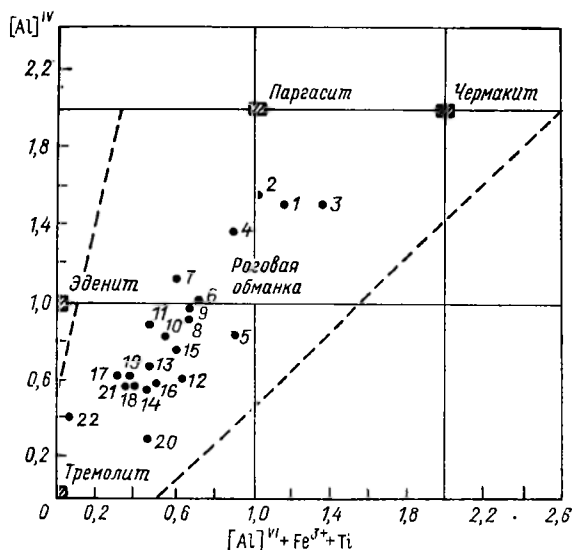
Состав пироксенов	<i>Ng</i>	Число проб	Sc	Ti	Cr	Pb	Sn	Cu
Диопсид	$<1,702 \pm 0,002$	7	1,1	0,004	4,2	4,4	2,3	6,5
Салит I	$(1,702-1,709) \pm$ $\pm 0,002$	13	1,8	0,006	6,6	2,8	2,7	5,6
Салит II	$(1,710-1,726) \pm$ $\pm 0,002$	18	7,4	0,017	19	3,7	2,9	7,5
Ферросалит	$>1,726 \pm 0,002$	4	3,0	0,010	6,3	4,7	2,9	5,2

* Содержания Ti, Mn, Zn даны в процентах, остальных элементов—в граммах на тонну.

зом, в процессе скарнообразования пироксены — основные породообразующие минералы скарнов, последовательно теряя Ca, часть которого могла бы идти на образование шеелита, и тем самым увеличивая железистость, обогащались Mn, Zn, Sc, Co, Ni, Ti.

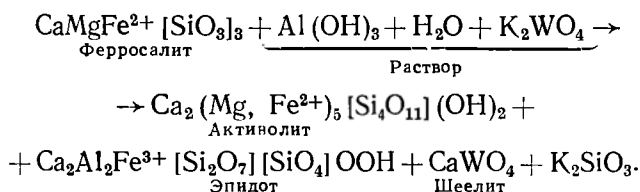
Аналогичные данные были получены при детальном исследовании амфиболов. Они присутствуют во вмещающих амфиболитах, сланцах, скарнированных породах, скарнах. По составу амфиболов относятся в основном к ряду роговых обманок (фиг. 15.4). Анализы 1—4 отвечают паргаситовым роговым обманкам, остальные ложатся в область обыкновенных роговых обманок и, теряя щелочи, постепенно приближаются к составу тремолитов (анализы 20—22).

Изменения составов амфиболов отчетливо проявляются в оптических свойствах ($2V$, Ng , Np), и в том числе в инфракрасных спектрах (рис. 15.5). Увеличение интенсивности пика в области $760-770 \text{ см}^{-1}$ связывается с уменьшением содержания Al^{IV} [Кузнецова Л. Г., Липатова Э. А., 1973 г.], а в области $930-980 \text{ см}^{-1}$ — с увеличением содержания Mg [Сеткина О. Н. Барабанов А. В. и др. ИК-спектры амфиболов подтверждают это.



15.4. Колебания химических составов кальциевых амфиболов, выраженных в числе атомов $[Al]^{VI} + Fe^{3+} + Ti$ и Al^{IV} на формульную единицу.

В скарнированных амфиболовых сланцах и амфиболитах по роговой обманке развивается амфибол, промежуточный по составу между роговыми обманками и амфиболами ряда тремолит—актинолит. В скарнах этот промежуточный амфибол замещается пироксеном ряда салита. Как уже было показано, состав пироксена в процессе скарнирования изменялся вплоть до образования ферросалита. В постскарновую стадию происходило замещение пироксена актинолитом с образованием эпидота и шеелита. Схематически это можно изобразить в следующем виде:



Таким образом, именно с процессом изменения ферросалита связано образование шеелита, мелкие зерна которого мы наблюдали в более ранних диопсид-актинолитовых скарнах. Поскольку источник самого вольфрама оставался при этом неизвестным, отсутствие минералов-носителей W в породах экзоконтакта вызвало необходимость минералого-геохимического изучения пород гранито-гнейсовых куполов.

Латвасюрский купол в плане имеет овальную форму и занимает площадь около 50 км². Породы, слагающие его, условно названные гранито-гнейсами, по терминологии К. Менерта [1971 г.] являются шлировыми, а в центре купола — небулитовыми мигматитами. Они смяты в многочисленные складки, но в целом сохраняют периклинальное залегание с углами падения 60—70° по краям купола и 45—0° в его центре.

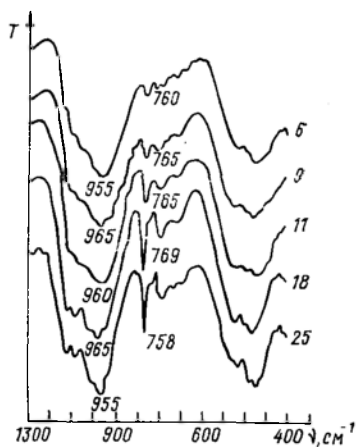
Гранито-гнейсы состоят в основном из полевых шпатов, кварца, биотита. По периферии купола в них местами отмечается роговая обманка. Второстепенными минералами являются апатит, циркон, сфен, иногда хлорит, эпидот. Внешний вид пород купола в направлении от периферии к центру постепенно изменяется: наблюдается некоторое уменьшение биотита, исчезает амфибол, и характерная полосчатость становится менее заметной. Составы породообразующих минералов, их взаимоотношения и химизм пород при этом изменяются весьма существенно.

Так, плагиоклазовые гранито-гнейсы центра купола резко обеднены многими микроэлементами по сравнению с аналогичными породами периферических его участков. Отчасти это объясняется уменьшением в породах центра купола изоморфноемких биотита и сфена. Кроме того, в процессе перекристаллизации пород центра произошло, по-видимому, очищение породообразующих минералов от элементов-примесей, что отчетливо видно на примере главного породообразующего минерала — плагиоклаза (табл. 15.4).

Микроклинизация пород периферии купола, в свою очередь, тоже сопровождалась изменением содержания в них микроэлементов. При этом в большинстве случаев отмечается понижение их содержания, и лишь Rb накапливается в микроклинизированных гранито-гнейсах.

Из сопоставления содержания W в немикроклинизированных породах периферии (1,53 г/т) и в породах, содержащих более 10 % микроклина (1,25 г/т), видно, что W выносился из пород периферии купола в процессе их микроклинизации. Можно предполагать, что ранее он изоморфно входил в структуру плагиоклаза, замещая кальций [Белов Н. В., 1959].

Итак, при формировании Латвасюрского купола в породах фундамента происходило интенсивное перераспределение хими-



15.5. ИК-спектры поглощения амфиболов из скарнов Приладожъя.

ТАБЛИЦА 15.4

Содержание элементов-примесей в плагиоклазах из гранито-гнейсов
Латвасюрского купола*, г/т

Место отбора проб	Число анализов	Ап, %	W	Sr	Pb	Sn
Периферия купола	4	19—25	1,0—1,8	1000—2000	20—50	1,0—2,0
		23	1,3	1500	31	1,7
Центр купола	3	17—24	1,0—1,0	500—1000	5—7	1,0—1,0
		19	1,0	830	6	1,0

Продолжение

Место отбора проб	Число анализов	Cu	Zr	Y	Cr	Ti
Периферия купола	4	5—10	20—2000	5—10	10—50	50—1000
		7	80	7,5	29	310
Центр купола	3	2—2	2—7	1—1	15—20	10—20
		2	5	1	17	17

* В числителе — пределы колебаний, в знаменателе — среднее арифметическое содержания элементов.

ческих элементов, сопровождавшееся выносом многих из них. Минеральное вещество гранито-гнейсового купола, взаимодействуя с веществом вмещающих пород, во многом определило металлогенические особенности района скарнообразования.

ГЕОХИМИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРОЦЕССА

Отказ от ортодоксальной магматогенной гипотезы генезиса гидротермальных месторождений полезных ископаемых привел к существенному изменению понимания их геологической природы.

В. И. Смирнов, 1970

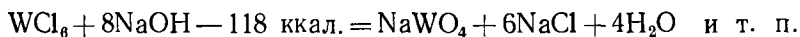
Научное и практическое значение гидротермальных месторождений огромно. Из гидротермальных месторождений добывается основная масса руд W, Mo, Sn, Bi, Sb, Hg, As, Ni, Co, Cu, Pb, Zn, Au, Ag, U. Из гидротермальных жил добывают горный хрусталь, аметист, опал и другие самоцветы.

Гидротермальные месторождения разрабатываются с древнейших времен. За истекшие 3—3,5 тысячелетия в области познания этих месторождений накопился огромный эмпирический материал, ибо с первых шагов знакомства человека с полезными ископаемыми он стремился осмыслить их образование, их происхождение. И несмотря на это, в проблеме гидротермальных месторождений многое является непонятым, а наиболее сложным и трудным вопросом проблемы в целом, остается вопрос о природе растворов, из которых формируются гидротермальные месторождения.

Рассмотрим в самых общих чертах лишь некоторые из вопросов, относящихся к природе гидротермальных растворов.

ФОРМА ПЕРЕНОСА РУДНЫХ КОМПОНЕНТОВ И ФАЗОВЫЙ ХАРАКТЕР РАСТВОРОВ

С середины прошлого столетия в минералогии было широко распространено мнение о переносе тяжелых металлов в форме галоидных соединений. Однако исследование этих соединений [Шукарев С. А. и др., 1958 г., 1959 г.] обнаружило столь высокую склонность их к гидролизу, что допускать возможность их существования и переноса в условиях земной коры, повсеместно пропитанной водой или ее парами, в настоящее время нет оснований. Этот вывод тем более справедлив, что процессы минералообразования, как мы видели, идут с участием Na и K. В этих условиях хлориды вольфрама и молибдена, например, гидролизуются с выделением почти 200 ккал/моль:



При таком огромном экзoeffекте уже следов воды и щелочей в окружающих породах достаточно, чтобы галоидные

соединения тяжелых металлов распались как таковые. Можно привести и другие соображения. Так, например, известно, что даже на таких «высокотемпературных» грейзеновых месторождениях, как вольфрамитовые, формирование жил происходило в условиях многократных колебаний внутреннего давления, порой сопровождавшихся резкими перепадами давления. В этих условиях минералообразование из газовой фазы, крайне чувствительной к изменению давления, не могло идти так, как оно проявилось в этих жилах. Перепады давления в условиях минералообразования из газовой фазы фиксировались бы не периодическими «вскипаниями» минералообразующего раствора, а выпадением твердой фазы в виде возгонов, налетов и порошкообразных масс. Такие агрегаты даже для самых «высокотемпературных» гидротермальных жил не характерны.

Минералогия месторождений показывает также, что минералообразующие растворы обладали высокой концентрацией растворенных в них SiO_2 и других веществ. Этим свойством, как известно со времен В. Линдгрена [1933 г.], обладают прежде всего жидкие растворы, а не газové.

Наконец, характер метасоматических превращений породообразующих минералов в зоне околожильных изменений «высокотемпературных» редкометальных жил, в том числе появление в самые ранние стадии их формирования серицита, содержащего OH и K , свидетельствует о том, что минералообразующая среда содержала щелочи и воду, в присутствии которых, как уже отмечалось, газообразные галогениды Si , W , Mo , Sn и других тяжелых элементов крайне неустойчивы. Все это определенно указывает на то, что и в ранние стадии процесса минералообразования совершалось не из газовой фазы, а из жидкого гидротермального раствора.

ИСТОЧНИКИ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

Проблема источника минерального вещества имеет большое научное и практическое значение. В зависимости от того, что является источником минерального вещества жил: верхний слой мантии, специализированные рудоносные интрузии, любая магма и ее производные или все породы, слагающие земную кору,— решаются многие вопросы генезиса гидротермальных месторождений— роль вмещающей среды, природа минералообразующих растворов, форма переноса в них компонентов, время и место возникновения этих растворов, причины их движения и т. п.

За последнее столетие произошла глубокая эволюция взглядов на источник минерального вещества в гидротермальных жилах. Немало генетических концепций, исчерпав себя, сменились другими, более жизнеспособными. Вместе с тем и сейчас

в основе своей в этой проблеме по-прежнему борются две крайние точки зрения: концепция привноса рудных и иных компонентов из гипотетических «ювенильных» очагов и концепция перераспределения минерального вещества пород земной коры гидротермальными растворами различного генезиса. Мы будем называть две эти точки зрения в дальнейшем, вслед за В. И. Вернадским [1923], соответственно *конкреционной* и *метасоматической*.

Какая же из этих концепций более отвечает фактическим данным и уровню современных знаний? Традиционный взгляд на то, что все рудные компоненты выносятся из магматического очага, основан, вообще-то, не на экспериментах и наблюдениях, а на глубокой вере в реальность одного из гипотетических путей эволюции магм, реализуемых в схеме Фогта — Ниггли — Боуэна — Ферсмана — Николаева. Этот вариант, как известно, предполагает закрытость системы магматогенного минералообразования и отсутствие влияния окружающей среды, исключая теплообмен.

В другом, более прогрессивном, но тоже гипотетическом варианте остывания магмы Заварицкого — Коржинского признание открытости системы означало признание важной роли вмещающих пород. Разработанные методы изучения околорудных изменений [Коржинский Д. С., 1946 г., 1953 г.; Наковник Н. И., 1949 г., 1958 г.; Барабанов В. Ф., 1961, 1965 г.; Рудник В. А., 1962 г. и др.; Романович И. Ф., 1961 г. и др.; Казыцын Ю. В., 1966 г.; Gresens R. L., 1967 г.; Akella J., 1966 г.; Боголепов В. Г., 1967 г., и др.] позволили получить ценную и объективную информацию об источнике минерального вещества в рудных телах и в жилах.

Представление о «закрытости» систем минералообразования получило широкое распространение лишь среди геологов, которые практически не изучали околорудные изменения пород и, более того, обычно не учитывают данные, полученные другими. Изучение же сотен и тысяч разрезов околорудных пород на многочисленных месторождениях показывает, что влияние вмещающих пород на постмагматическое минералообразование выражается:

а) в изменении термодинамических свойств (T , p , a , pH) самих минералообразующих растворов;

б) в изменении химического состава растворов вследствие: 1) химического взаимодействия компонентов раствора с минералами боковых пород, 2) приоткрывания трещин и дегазация минералообразующего раствора, 3) проявления фильтрационного эффекта, 4) распада комплексных соединений;

в) в заимствовании из боковых пород: 1) отдельных атомов, 2) компонентов, 3) минералов или равнозначных им соединений.

Все это в конечном счете приводит к перераспределению минерального вещества определенных участков земной коры [Барабанов В. Ф., 1967 г.]. Покажем это на примере грейзеновых месторождений.

Грейзеновые месторождения Забайкалья, Казахстана, Урала, Приморья, Саксонии, Корнуолла и других районов обнаруживают поразительную общность минерального состава жил и сопровождающих их грейзенов. По сути дела, все минералы редкометалльных жил этих месторождений: серицит, жильбертит, флюорит, шеелит, кальцит, альбит, кварц, микроклин, апатит, анкерит, пирит, касситерит, вольфрамит — находятся в сопровождающих их околосильных грейзенах. Более того, изучение показало [Барабанов В. Ф., 1961, 1965 г.], что процесс околосильной грейзенизации есть процесс заимствования из боковых пород атомов, комплексов атомов и целых «минеральных» молекул, из которых формируются минералы жил.

Так, например, за счет Са породообразующего плагиоклаза образуются апатит, шеелит, флюорит, кальцит. Алюмосиликатная составная часть анортита идет при этом на образование светлых слюд. Fe и Mn породообразующих амфиболов и биотита связывают вольфрамовый ангидрит в виде вольфрамита или выпадают в форме пирита, сфалерита, триплита, анкерита, родохрозита и других минералов. Полевые шпаты жил представляют собой переотложенные породообразующие микроклин и альбит и т. д. Имеют место случаи прямой зависимости состава микрожил в грейзенах от минералов, ими пересекаемых [Барабанов В. Ф., 1967 г.].

Число примеров явной зависимости минерального состава жил от минерального состава боковых пород за последние десятилетия колоссально возросло. Однако и в наши дни близость (или подобие) химического состава минералов жил и вмещающих пород все еще объясняют воздействием на те и другие магматогенных гидротермальных растворов, которые привносят и в жилы, и в боковые породы одни и те же рудные компоненты из тех же магматических очагов.

Если бы это было так, то в областях активного вулканизма можно было бы ожидать особенно широкого распространения редкометалльных гидротермальных месторождений. Как известно, однако, эти месторождения здесь отсутствуют, а наблюдающийся характер изменения вмещающих пород при вулкано-генных процессах (образование вторичных кварцитов, пропилитизация, аргиллизация, алунитизация и др.) скорее указывает на вынос рудного вещества из пород, а не на его привнос.

Что представляют собой вулканические эгсгальции, что они несут, из чего они состоят — было подробно показано в гл. 11. Здесь можно добавить лишь такие слова С. И. Набоко [1963, с. 128]: «Судя по многочисленным анализам фумарольных га-

зов на всех стадиях активности вулканов и остывания лавовых масс, попавших в результате извержения на поверхность Земли, магма содержит значительные количества летучих, которые составляют в ней не менее 2 масс. %. Независимо от состава магмы в ней присутствуют одни и те же летучие компоненты: H, Cl, F, S, C, соединения бора и мышьяка и другие, определяемые в вулканогенных газах в молекулах H_2O , H_2 , SO_2 , SO_3 , COS , CO_2 , CO , NH_4Cl , HCl , HF , борная и мышьяковая кислоты, хлориды и сульфаты металлов.

При этом пары воды являются основным компонентом вулканических газов в параксизмальный и длительный поствулканический период (разрядка моя. — В. Б.).

Но если летучие, выделяющиеся из лавы (магмы?), металлов не несут, а гидротермальные растворы, образующие рудные месторождения, ими насыщены, приходится допускать, что обогащение минералообразующих растворов рудными компонентами происходит во время движения их через породы, из которых они эти компоненты и могут заимствовать.

В связи с этим возникает вопрос: имеется ли необходимое количество рудных и редких элементов в обычных изверженных и осадочных породах? В каком виде эти элементы в породах находятся? Какие доказательства существуют в пользу того, что рудные элементы извлекаются гидротермальными растворами из вмещающих пород?

Прежде всего следует привести такое соображение. Если вспомнить, что в 1979 г. богатейшие месторождения Турции дали всего 680 тыс. т хромитов, а всемирно известные рудники Канады — около 130 тыс. т никеля, что другой крупнейший производитель капиталистического мира — Австралия — в 1979 г. добыла 279 тыс. т рутила и 1200 тыс. т ильменита, а циркона — 448 тыс. т, что добыча ниобия всеми капиталистическими и развивающимися странами в 1979 г. равнялась 16 тыс. т, то получается, что все эти страны за год освоили часть того, что заключено в 2—3 км³ изверженной горной породы среднего состава (табл. 16.1).

Что же касается таких элементов, как V, то весь капиталистический мир добывает его в год всего лишь около 30 тыс. т, т. е. во много раз меньше того количества, которое заключено в 1 км³ земной коры.

Объем земной коры, без гидросферы, по подсчетам М. М. Еромолаева [1967 г.], составляют породы, 10⁶ км³: осадочные (слой α) — 1156,78, гранитные (слой γ) — 3311,21 и базальтовые (слой β) — 6041,85. Общий объем земной коры с гидросферой (объем ее 1349,90 · 10⁶ км³) равен 11859,74 · 10⁶ км³. Нетрудно представить, какие массы рудного и редкометального вещества земной коры могут перераспределяться — концентрироваться или рассеиваться — при различного рода геологических процессах.

ТАБЛИЦА 16.1

Среднее содержание элементов в 1 км³ земной коры (кларки), т

№	Элемент	Содержание	№	Элемент	Содержание
1	H	1,86 · 10 ⁷	40	Zr	4,24 · 10 ⁶
2	He	(7,95)	41	Nb	5,30 · 10 ⁴
3	Li	7,95 · 10 ⁴	42	Mo	2,65 · 10 ³
4	Be	5,30 · 10 ³	44	Ru	(2,65)
5	B	2,39 · 10 ⁴	45	Rh	(2,65)
6	C	8,48 · 10 ⁶	46	Pd	26,5
7	N	5,30 · 10 ⁴	47	Ag	1,59 · 10 ²
8	O	1,25 · 10 ⁹	49	In	1,86 · 10 ²
9	F	1,91 · 10 ⁶	50	Sn	7,95 · 10 ³
11	Na	6,49 · 10 ⁷	52	Te	(5,2)
12	Mg	3,68 · 10 ⁷	55	Cs	7,16 · 10 ³
13	Al	2,07 · 10 ⁸	56	Ba	1,56 · 10 ⁶
14	Si	8,09 · 10 ⁸	57	La	1,17 · 10 ⁶
15	P	2,15 · 10 ⁶	58	Ce	1,99 · 10 ⁵
16	S	8,22 · 10 ⁵	59	Pr	2,01 · 10 ⁴
17	Cl	8,48 · 10 ⁶	60	Nd	7,95 · 10 ⁴
18	Ar	(10,6)	62	Sm	2,28 · 10 ⁴
19	K	7,47 · 10 ⁷	63	Eu	3,71 · 10 ³
20	Ca	7,61 · 10 ⁷	66	Dy	1,62 · 10 ⁴
21	Sc	3,71 · 10 ⁴	67	Ho	4,77 · 10 ³
22	Ti	1,25 · 10 ⁷	68	Er	9,01 · 10 ³
23	V	2,52 · 10 ⁵	70	Yb	9,01 · 10 ³
24	Cr	1,86 · 10 ⁵	71	Lu	2,92 · 10 ³
25	Mn	1,83 · 10 ⁶	72	Hf	7,95 · 10 ³
26	Fe	9,38 · 10 ⁷	73	Ta	9,01 · 10 ³
27	Co	3,18 · 10 ⁴	74	W	3,45 · 10 ³
28	Ni	1,17 · 10 ⁶	75	Re	(2,65)
29	Cu	7,95 · 10 ⁴	76	Os	(2,65)
30	Zn	1,59 · 10 ⁵	77	Ir	(2,65)
31	Ga	4,51 · 10 ⁴	78	Pt	(13,25)
32	Ge	3,45 · 10 ³	79	Au	10,6
33	As	4,51 · 10 ³	80	Hg	2,12 · 10 ²
34	Se	2,39 · 10 ³	81	Tl	3,45 · 10 ³
35	Br	5,57 · 10 ³	82	Pb	3,98 · 10 ⁴
37	Rb	3,18 · 10 ⁵	83	Bi	5,30 · 10 ²
38	Sr	7,69 · 10 ⁵	90	Th	2,92 · 10 ⁴
39	Y	9,01 · 10 ⁴	92	U	9,28 · 10 ³

В каком же виде редкие, рассеянные и обычные рудные элементы находятся в горных породах?

Распределение редких элементов в минералах изверженных пород, как известно, определяется многими факторами: условиями кристаллизации, свойствами самих элементов, явлениями изоморфизма, кристаллохимической структурой минерала, типом связи и др. Вследствие этого один из них (Li, Rb, Cs, Be, Sr, Ba, Sc, Ga, Ge) обычно входят в виде изоморфной примеси в породообразующие минералы. Другие (Y, Zr, Hf, Nb, Ta, Th, TR) нередко образуют самостоятельные акцессорные минералы

или в виде изоморфных примесей входят в те же породообразующие минералы [Таусон Л. В., 1961 г.]. Известно и состояние рассеяния [Вернадский В. И., 1927 г.]. Оно свойственно многим элементам. Среди них рудные элементы (Pb, Zn, Mo, Cd, Ag, W, Sn, U) нередко находятся в форме молекулярного рассеяния и в виде микровыделений соответствующих руд, и эти формы их выделения, по данным Таусона, могут играть в породах столь же важную роль, что и изоморфная форма нахождения.

Какие же имеются доказательства тому, что минеральные компоненты действительно заимствуются (выщелачиваются) из вмещающих горных пород?

За последние десятилетия опубликован огромный фактический материал, который говорит о том, что минеральный состав постмагматических рудных тел — пегматитов, скарнов, гидротермальных жил, хрусталеносных жил, карбонатитов и других образований в весьма большой степени зависит от состава боковых пород [Барабанов В. Ф., 1977].

Всюду без исключения, как показало исследование, наблюдаемые ныне парагенезисы представляют собой продукты сложного взаимодействия постмагматических гидротермальных растворов с породообразующими минералами. В жильных месторождениях это взаимодействие происходит вдоль трещин или ослабленных зон, секущих вмещающие породы. При этом в зависимости от состава растворов и пород, на которые они воздействуют, в общем случае формируется характерный тип минералообразования (табл. 16.2).

Если факт заимствования петрогенных и рудных элементов из боковых пород при жильном минералообразовании в настоящее время не вызывает сомнений, то по-прежнему многие геологи ставят под сомнение масштабы этого явления, считая, что хотя оно и существует, однако играет весьма скромную роль в балансе минерального вещества жил и рудных тел.

Однако количественные минералого-геохимические исследования измененных окolorудных зон и гидротермальные эксперименты по выщелачиванию петрогенных и рудных компонентов из различных пород показывают, что масштабы заимствования вещества из окolorудных (околожильных) зон вполне достаточны для образования рудных жил.

Н. И. Хитаров [1953] был одним из первых, кто опытным путем показал реальные объемы выщелачиваемых из боковых пород веществ. Помещая в автоклав-экстрактор измельченные образцы гранодиорита и аркозового песчаника, он воздействием воды при $T=450^{\circ}\text{C}$ и $P=500$ атм (≈ 50 МПа) в течение всего лишь 10 ч вызвал переход в раствор значительного количества целого ряда компонентов. При этом отмечено любопытное обстоятельство: «Хоть сумма растворенных веществ значительна и указывает на происшедшие изменения в породах, под-

Главнейшие типы околорудных метасоматитов, образующихся в разных вмещаю

Главные компоненты гидротермального раствора	По	
	кислые	средние
H ₂ O H ₂ O, CO ₂	— Каолинизация	— Хлоритизация, эпидо- тизация
H ₂ O, K ₂ CO ₃ H ₂ O, K ₂ CO ₃ , K ₂ S H ₂ O, K ₂ CO ₃ , K ₂ S, KF, K ₃ PO ₄ , K ₂ WO ₄	Серцитизация Березитизация Грейзенизация	Серцитизация Березитизация Грейзенизация

вергшихся гидротермальной обработке, под микроскопом как в шлифах, так и в иммерсионных препаратах, изменения в слагающих породы минералах и новообразования не обнаружены» [с. 194, разрядка моя. — В. Б.]. Эти слова как нельзя лучше отвечают тем, кто, как правило, не изучает околорудных изменений, но всегда решительно отвергает их роль в рудообразовании по причине их «маломощности» или «малозаметности».

Исследования Н. И. Хитарова были подтверждены многочисленными работами [Карякин Е. А., 1958 г.; Венедиктов С. Н., 1958 г.; Adams J. B., 1968 г.; Андрусенко Н. И., Москалюк А. А., 1966 г.; Феодотьев К. М., 1968 г.; Белевцев Я. М. и др., 1972 г. и многие другие]. Обзор их дан в книге В. Ф. Барабанова [1977].

Поэтому, выражаясь словами С. С. Смирнова, и «качественное и количественное изучение околорудных изменений» указывает на боковые породы как на важнейший источник минерального вещества рудных жил.

Итак, мы приходим к заключению, что в земной коре — главной арене рудообразования — перераспределение минерального вещества под воздействием гидротермальных растворов вызывает образование многочисленных и многообразных месторождений полезных ископаемых. Но если при этом магма не является главным источником рудоносных растворов, то в чем же состоит ее главная роль при образовании гидротермальных рудных месторождений?

На этот вопрос четко и ясно ответил Д. И. Щербаков [1966]: «Согласно новым взглядам, магма является прежде всего источником тепла. Внедряясь в верхние части земной оболочки, она нарушает установившееся равновесие, нагревает те водные растворы, которые там существуют, выносит некоторые новые ингредиенты, например углекислоту.

ТАБЛИЦА 16.2

щих породах в зависимости от анионного состава воздействующих растворов

роды		
основные	ультраосновные	щелочные
— Пропилитизация	Серпентинизация Оталькование, листе- нитизация	Натролитизация Шпреуштейнитизация
Соссюритизация Березитизация	(Флогопитизация) Флогопитизация	Либенеритизация Канкринитизация, сода- литизация
Грейзенизация	»	Апатитизация, апофил- литизация

При помощи воды, уголекислоты и тепла ряд элементов экстрагируется из боковых пород, в том числе и из самих магматических тел.

Для практики это значит, что, как может быть, и не нужно искать непосредственную связь с теми или иными интрузиями; куда важнее искать те породы, из которых экстракторы могут вынести различные химические элементы» (разрядка моя. — В. Б.).

ИСТОЧНИКИ РАСТВОРОВ

Вопрос о месте, где происходит образование гидротермальных растворов, еще более сложный вопрос. Большинство исследователей считает, что образование и отделение растворов происходит в магматической камере, в последние стадии процесса остывания магматического расплава.

В одном из наиболее полных обзоров проблемы гидротермальных растворов А. Г. Бетехтин [1955, с. 272] писал: «Гидротермальные растворы, генетически связанные с остывающими интрузивами преимущественно кислых изверженных пород, могут возникать как в гипабиссальных, так и в абиссальных условиях, но на глубинах, меньших 11—12 км, поскольку величина геотермического градиента в местах проявления магматической деятельности должна быть существенно выше, чем 34 °С на километр. Соответственно и внешнее давление, отвечающее этим глубинам, как получается по расчетам, должно быть меньше 3000 атм».

А уже через 10 лет другой крупный геохимик и исследователь рудных месторождений, Д. И. Щербаков [1966, с. 12—13], констатировал: «В послевоенное время у нас чрезвычайно развились тяжелая разведка и эксплуатация месторождений на

большую глубину... В результате этих работ был собран огромный фактический материал, который коренным образом изменил старые точки зрения. Выяснилось, прежде всего, что почти все жильные рудные месторождения образуются на сравнительно небольших глубинах — примерно на уровне до 4 км от поверхности Земли. Часто рудные жилы не доходили до земной поверхности, образуясь под покрывкой водонепроницаемых пород.

На глубинах от 0 до 500 м, считая от поверхности, соответствующей времени рудообразования, отсутствуют какие-либо месторождения и рудопоявления. Наибольшие диапазоны глубин образования от 500—700 до 4000—4200 м имеют собственно гидротермальные свинцово-цинковые, медные и железные месторождения. Максимум их развития приходится на глубины около 2000 м; ближе к поверхности и на большую глубину их число быстро сокращается... С глубин около 1500 м начинают появляться и распространяться до 3500—3700 м высоко- и среднетемпературные гидротермальные месторождения молибдена, вольфрама, олова, золота и мышьяка.

Глубины 3500—4200 м являются интервалом быстрого затухания всех типов эндогенной минерализации. Многие из месторождений уже к глубинам 3500 м быстро выклиниваются. Глубины более 4500 м от поверхности совершенно неперспективны для поисков любых типов гидротермальных месторождений.

Все эти данные не подтверждают представления Эммонса, Линдгрена и других о распространении месторождений на глубину 6—10 км» (разрядка моя. — В. Б.).

Уже из приведенного сопоставления двух авторитетных мнений можно видеть, как глубоко меняются представления о гидротермальных месторождениях в наше время за одно — два десятилетия.

Рассмотрим этот вопрос более подробно. Выше на конкретных примерах было показано решающее влияние среды гидротермального минералообразования на состав возникающих минеральных парагенезисов. Однако место формирования самого гидротермального раствора, вызывающего метасоматическое преобразование околорудных пород, остается по существу непознанным. Как уже отмечалось, широко распространенной и, к сожалению, по-прежнему слабо аргументированной, берущей свое начало от Ж. Эли де Бомона, является гипотеза о «глубинном», «ювенильном», а со времен В. Эммонса и В. Линдгрена — «батолитовом» происхождении гидротермальных растворов. Согласно этой гипотезе, минералообразующие растворы формируются в самом «магматическом очаге». Уже там они оказываются высокоминерализованными, содержащими все необходимые компоненты будущих минералов. Поднимаясь из недр в места разгрузки, они последовательно сбрасывают растворен-

ные в них минеральные соединения. При этом выделение растворов из «очага» может идти и плавно эволюционно (И. Фогт, П. Ниггли, А. Е. Ферсман, Л. Н. Овчинников), и пульсационно-прерывисто (А. Н. Заварицкий, С. С. Смирнов, Ф. Н. Шахов).

Так, Эммонс [1936 г.] изменение гидротермального магматогенного раствора, движущегося по трещинам к земной поверхности, видел в существовании гипотетических зон, в идеальном случае последовательно сменяющих друг друга: «Последовательность зон обязана последовательному осаждению из растворов по мере движения от источника в область более низких температуры и давления».

С. С. Смирнов [1937 г.], критикуя зональность Эммонса, отмечал, что переходов одних зон в другие, как предполагал Эммонс, на реальных месторождениях нет. Жильные месторождения с глубиной обычно выклиниваются или разубоживаются. Более того, и в горизонтальных направлениях схема Эммонса не подтверждается, писал Смирнов.

Схеме изменения растворов в пространстве Эммонса Смирнов противопоставил свою идею изменения минералообразующих растворов во времени. Смирнов [1955 г., с. 135] писал: «Металлоносный очаг в течение долгого периода своего развития — остывания интрузива — отдельными вспышками выделяет газово-жидкие растворы последовательно отличного состава. Процесс дистилляции в большинстве случаев представляется не непрерывным, а прерывным, пульсирующим».

Однако гипотеза, постулирующая, что источником рудообразующих растворов является магма, кристаллизующаяся в абиссальных условиях, находится в явном противоречии с рядом широко известных фактов. Прежде всего обращает на себя внимание локальность жил и околожильных изменений. Никто, никогда за многовековую практику горных и разведочных работ не наблюдал бесконечно тянущихся в недра Земли рудных жил и сопровождающих их метасоматитов. На многих полностью отработанных жильных месторождениях, даже самых «высокотемпературных», тысячи жил полностью выработаны по простиранию и падению, при этом никаких подводящих к ним каналов или иных путей от «магматических очагов» не было обнаружено. Таковы, например, рудные жилы Букуки, Белухи, Антоновой Горы, Дедовой Горы, Ангатуя, Джиды, Акчатау и многих других месторождений. Известно далее, что гидротермальные жильные месторождения нередко развиты на площадях, полностью лишенных изверженных пород. Таковы сурьмяно-ртутные месторождения Средней Азии, ферберитовое месторождение Барун-Шивея в Забайкалье. От ныне действующих высокоминерализованных гидротерм на Челекене ближайшие интрузивные породы Приэльбрусья отделены расстоянием

почти в 500 км. Имеются и другие возражения (см., например, [Boyle R. W., 1968 г.]).

Таким образом, представление о том, что рудообразующие растворы всегда формируются в некоем магматическом резервуаре — в своеобразной рудной кладовой, основано в большей степени на вере, нежели на знании. Альтернативой такому представлению являются более ста лет назад разработанные идеи И. Форхгаммера [Forchhammer J. G., 1850 г.] и Ф. Зандбергера [Sandberger F., 1882 г.], согласно которым гидротермы — это вадозные воды метеорного происхождения. Просачиваясь с поверхности земли в глубокие зоны, они нагреваются и, мигрируя, выщелачивают из пород различные вещества, тем самым становясь интенсивно минерализованными гидротермальными растворами. В последние десятилетия развиваются различные варианты этой гипотезы.

Так, например, А. М. Овчинников [1957 г.] пришел к заключению, что гидротермальные растворы возникают за счет артезианских напорных трещинных вод. При этом одни из них — геотермальные — нагреваются за счет тепла, свойственного геотермическому градиенту в данном участке земной коры. Другие — собственно геотермальные — за счет тепла и эманации внедряющейся магмы. Температура тех и других может достигать сотен градусов. Такие растворы, естественно, обладают способностью интенсивного выщелачивания различных химических элементов из пород, по которым они циркулируют.

Е. А. Басков [1966 г., с. 38], отмечая широкую распространенность в природе подземных вод и рассолов, приуроченных главным образом к различным впадинам (прогибам, синеклизам и тому подобным структурам), выполненным осадочными и вулканогенно-осадочными породами, пишет: «В складчатых областях в ранние этапы их развития (до проявления складчатости и регионального метаморфизма) на протяжении многих миллионов лет существовали огромные артезианские бассейны, общее количество подземных вод и рассолов в которых достигало сотен тысяч кубических километров. Эти подземные воды и рассолы в эпохи интенсивного складкообразования и магматической деятельности активно участвовали в формировании гидротермальных месторождений». В качестве примера при этом приводятся Ангаро-Илимские месторождения железных руд.

К аналогичным выводам пришел М. М. Пухнарович [1968 г.]. По его данным, маточная рапа раннекембрийского солеродного бассейна Ангаро-Илимского района в эпоху внедрения траппов, смешиваясь с гидротермами трапповых силлов, превращалась в хлоридно-кальциево-натровый гидротермальный раствор. Последний выщелачивал из траппов Fe и после ряда преобразований отлагал его в виде магнетитовых руд, давших огромные массы железа Ангаро-Илимских месторождений. В последние 15 лет эта концепция получила дальнейшее развитие.

Исследования Л. М. Лебедева и др. (1967—1975) показали, что высокоминерализованные хлоридные кальциево-натровые термальные воды Челекенской брахиантиклинали, локализующиеся в красноватой толще неогенового возраста мощностью 1 км, по сути дела являются рудоносными гидротермами. Они имеют температуру на выходе до 80°C, значения $pH=5,5\div 6,6$, представлены 12 водоносными горизонтами. Содержат, мг/см³: Pb — до 200, Zn — до 8, Cu — до 1,5, As — до 1, а также I, Br, B, Rb, Cs, Tl, Hg, Ag, Sb, Cd, Mo, W и способны вынести, т/год: Pb — до 350, Zn — до 50, Cu — до 35, Cd — до 24, As — до 8, Sr — до 7200 и B — до 1200. В скважинах месторождения происходит отложение самородного свинца, сфалерита, кальцита, пирита.

Масштабы выноса и переотложения рудных компонентов при этом таковы, что позволяют считать термальные воды рудоносными гидротермами, которые за короткий срок могут формировать свинцово-цинковые месторождения, утверждает автор.

Рассматривая геохимию магматического процесса, мы видели, что вулканические эксгаляции теснейшим образом связаны с растворами, просачивающимися в недра Земли с ее поверхности.

Наши исследования также показывают [Барабанов В. Ф., 1965 г., 1977], что источником гидротермальных растворов могут явиться сами горные породы, в межзерновых пространствах которых повсеместно заключена огромная масса интерстициальной, капиллярной, поровой, а также цеолитной, кристаллизационной и иной воды. Эта многообразная, с разной силой связанная с минеральным веществом вода находится в равновесии с омываемыми ею зернами минералов. Если же в породе возникают напряжения и ослабленные зоны или трещины, равновесие нарушается, раствор и омываемые им зерна минералов начинают взаимодействовать, и тем сильнее, чем сильнее сказывается тектоническое напряжение в данном участке породы.

В результате образуются метасоматически измененные участки пород, а в конечном счете и жильные тела (прожилки, штокверки, жилы).

Механизм образования метасоматически-конкреционных жил грейзенового типа был подробно рассмотрен нами ранее [Барабанов В. Ф., 1965 г.]. Здесь отметим лишь, что если трещина или система трещин, или ослабленная зона, вдоль которых прошло взаимодействие минералообразующих растворов с минералами пород, в дальнейшем не приоткрывались, все продукты этого взаимодействия остаются на месте. Находясь в свою очередь в равновесии с омывающими их поровыми растворами, они испытывают лишь явления собирательной перекристаллизации, сопровождающиеся укрупнением и сегрегацией фаз, вплоть до образования мономинеральных участков, сложенных

или одной слюдой, или альбитом, флюоритом, кварцем и другими минералами.

Если же трещины или зоны, вдоль которых породы были метасоматически переработаны, в дальнейшем приоткрывались, продукты метасоматоза, пропитанные поровыми растворами, в силу возникающего градиента концентрации в последних растворяются и выносятся в эти расширяющиеся трещины. Так образуются локальные метасоматически-конкреционные жилы, сопровождающиеся локально же развитыми зонами грейзенов, березитов, серицита, хлорита и других метасоматически возникших новообразованных минералов. Таким образом, трещинообразование в породах, пропитанных нагретыми поровыми растворами, не только вызывает метасоматоз, но и вынос в трещины продуктов метасоматоза.

Чем доказывается вынос продуктов метасоматического изменения боковых пород в приоткрывающиеся трещины и жилы? Вынос минералов, образовавшихся в зонах околожилных изменений, в жилы доказывается четко выраженными закономерностями количественного и качественного изменения минерального состава околорудных зон.

Количественные изменения состоят в том, что в нормальной, неперекристаллизованной (несегрегированной) метасоматически измененной породе (например, в грейзене) по мере движения от неизменной вмещающей породы к жиле количество вновь образованных минералов (пирита *IV*, флюорита *I*, апатита и др. *VI*, шеелита *II*, кальцита *III* и др.) растет до определенного предела и возле самой жилы, как правило, резко падает (фиг. 16.1), в то время как пористость *V* грейзена особенно увеличивается на контакте с жилой. Такой ход кривых содержания вторичных минералов, метасоматически развивающихся в зонах околорудных изменений, и пористости околожильного грейзена однозначно указывает на наличие «зон выноса» минерального вещества, располагающихся в призальбандовых участках грейзена.

«Зоны выноса» с их повышенной пористостью, естественно, не могли бы существовать возле жил, если бы последние сами являлись источником минерального вещества грейзенов. В перекристаллизованных грейзенах по мере роста степени сегрегации фаз эта закономерность будет проявляться лишь в том случае, если в расчет будет браться соответственно большие объемы околорудных пород.

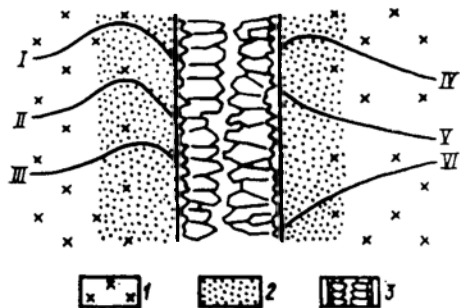
Закономерные качественные изменения в зонах околорудного метасоматоза охватывают и породообразующие, и вновь образованные минералы. Так, в околожильных грейзенах биотит, например, в направлении от измененной породы к жиле постепенно меняет свои окраску, светопреломление, плотность. У него закономерно изменяется также вид кривых ДТА и ИКС. Изменения типоморфных свойств слюды обусловлены измене-

ниями состава биотита вследствие хлоритизации вдали от жил и серицитизации возле жил. Существо этих двух процессов в зоне грейзенизации заключается в возрастании в биотите в направлении к жилам содержания Fe и Si, уменьшении содержания Mg, W, Sn, а также в перераспределении Al: за счет уменьшения Al^{IV} возрастает Al^{VI} [Нгуен В. Х. и др., 1974 г.]

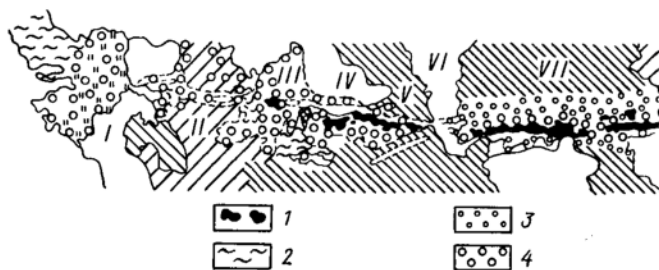
Породообразующий и плагиоклаз в зоне грейзенизации серицитизируется и тем самым деанортизируется. Интенсивность этого процесса нарастает по мере приближения к жилам, и в этом же направлении падают его светопреомление и плотность, в плагиоклазе повышается отношение Si/Al и степень упорядоченности. В конечном счете на контакте с жилами и в самих жилах плагиоклаз представлен чистым, максимально упорядоченным альбитом [Барабанов В. Ф. и др., 1974 г.].

Породообразующий калиевый полевой шпат в зоне грейзенизации освобождается от пертитовых вростков, триклинность его при этом непрерывно растет и в жилах достигает максимума. Одновременно с этим содержание в нем Li, Na и Ca уменьшается, однако часть атомов K начинает замещаться атомами Rb и Cs. В итоге в жилах калиевый полевой шпат представлен максимально упорядоченным микроклином, по составу отвечающим адуляру с микропримесями редких щелочей.

Метасоматически развивающиеся по биотиту, хлориту и плагиоклазу мелкочешуйчатые слюдки (серициты), перекристаллизовываясь, превращаются в крупночешуйчатые жильбертиты. В зонах грейзенизации серицит-жильбертиты закономерно меняют светопреомление, угол оптических осей, плотность, отношение $d_{0.0.10}/d_{006}$, политипию, характер кривых ДТА, ИКС. В серицит-жильбертитах постепенно растет содержание Al_2O_3 и CaO, но уменьшается количество Fe_2O_3 , FeO, Sn, Zn, Li, Rb, Cs, F. Жильбертиты, слагающие слюдяную оторочку, столь типичную для редкометальных жил грейзенового типа, оказались микрозональными. При этом состав и свойства зон поразительно точно повторяют состав и свойства светлых слюд, последовательно образующихся в зонах грейзенизации за счет породообразующих минералов [Барабанов В. Ф., 1961, 1974 г.].



16.1. Изменение содержания минералов и значений пористости в зонах околожильной грейзенизации на вольфрамитовых месторождениях Забайкалья.
1 — гранитоид; 2 — околожильный грейзен; 3 — кварцево-вольфрамитовая жила.



16.2. Микрожилка,

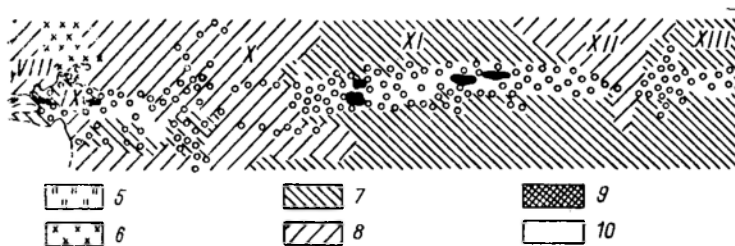
1 — флюорит; 2 — биотит; 3 — серицит; 4 — жильбертит;

По-видимому, столь же закономерные количественные и качественные изменения минерального состава зон метасоматитов будут установлены и возле рудных жил, сопровождающихся березитизацией, хлоритизацией, лиственитизацией, пропилитизацией и подобными им метасоматическими преобразованиями базовых пород.

Таким образом, повсеместная приуроченность метасоматически измененных пород к заключенным в них жилам, пространственная ограниченность и жил, и околосильных метасоматитов, теснейшая генетическая общность минерального состава тех и других, формирование жил путем разверзания трещин, вначале медленного и плавного, в конце — резкого и прерывистого, явления выноса из приальбандовых зон околосильных метасоматитов отдельных компонентов, молекул и минералов — все это приводит к иному объяснению места и способа образования гидротермальных минералообразующих растворов.

Оно может быть понято из следующего конкретного примера. В гранодиорите, вмещающем кварц-вольфрамитовую жилу № 7 Букуинского месторождения, на горизонте 3 штрека в точке № 211/53* на значительном удалении от рудной жилы нами был взят образец внешне свежей, макроскопически неизменной породы. В одном из приготовленных из него шлифов под микроскопом была обнаружена маленькая прерывистая трещинка, тянущаяся через весь шлиф и последовательно пересекающая зерна породообразующих минералов — кварца, микроклина, плагиоклаза, биотита. Трещинка при внимательном изучении оказалась выполненной на всем своем протяжении жильными минералами, а возле нее отдельные пересекаемые ею породообразующие минералы в той или иной степени метасома-

* Положение этой точки, описание жилы, вмещающей породы и характера околосильных изменений приведено в книге В. Ф. Барабанова [1961, с. 31—40].



секущая гранодиорит возле жилы № 7 (Букука). Зарисовка шлифа.
5 — кальцит; 6 — хлорит; 7 — плагиоклаз; 8 — микроклин; 9 — пирит; 10 — кварц.

тически изменены. Таким образом, эта микроскопическая трещина протяженностью всего лишь около 2 см по существу оказалась микроскопической жилкой с характерными околожилными изменениями (фиг. 16.2). Это уникальная вещь!

Трещинка-жилка начинается в зерне кварца I. Отчетливо видно, что она и сложена здесь одним кварцем, но иначе ориентированным, поэтому в скрещенных николях он выглядит темной, изотропной массой. В следующем по ходу трещины зерне микроклина II она почти не видна, так как залечена тем же микроклином. Направление ее угадывается по присутствию мелкочешуйчатой, ярко интерферирующей слюды—серицита. Зерно микроклина при этом никаких следов и изменений внешне на себе не несет. Однако разные участки его имеют разные значения угла оптических осей: 58, 59, 68, 78°, что, по-видимому, указывает на разную степень упорядоченности его структуры. Следующее зерно III, через которое прошла жилка, представляет собой тонкозернистый агрегат серицита, кальцита, флюорита и пирита. По составу минералов и примыкающим к этому агрегату остаткам зерна серицитизированного биотита можно думать, что мы имеем здесь дело с глубоко измененными зернами плагиоклаза и отчасти переработанными чешуйками магнезиально-железистой слюды.

В зерне кварца IV трещинка залечена кварцем, и опять направление ее угадывается лишь по интерферирующим чешуйкам серицита, захваченным при ее заполнении. В зерне плагиоклаза V жилка сложена сначала флюоритом (темное), затем кварцем (серое). Возле участка, сложенного флюоритом, плагиоклаз более интенсивно серицитизирован.

В очередном зерне кварца VI жилка сложена тем же кварцем, при этом зальбанды ее четко оторочены серицитом. Большое продолговатое зерно плагиоклаза VII вдоль трещинки вновь интенсивно серицитизировано, а сама трещинка выполнена флюоритом (черное). Далее трещинка сечет выступающую здесь часть зерна микроклина VIII и оказывается сложенной

тем же самым микроклином. Примыкающая с другой стороны масса мелкочешуйчатой слюды *IX* с обособлениями флюорита (черное), по-видимому, представляет собой нацело замещенную часть какого-то зерна плагиоклаза, возможно *VII*.

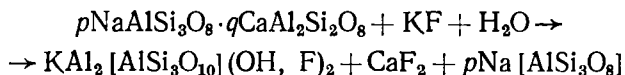
В большом очередном зерне микроклина *X* трещинка ветвится. Ветви ее, выполненные тем же полевым шпатом, прослеживаются с большим трудом. Одна из этих ветвей (верхняя), входя в большое зерно плагиоклаза *XI*, сразу же превращается в мощную (в данном масштабе) «зону грейзенизации», состоящую из чешуек светлой слюды и зерен флюорита. Местами в этой зоне трещинка явно испытывала приоткрывания. В образовавшиеся при этом линзовидные полости из окружающего их грейзена был стянут флюорит (черное), а оставшаяся светлая слюда была перекристаллизована и приобрела характер жильбертитовых оторочек, столь характерных для всех рудных жил месторождения. В зерне микроклина *XII* жилка вновь становится микроклиновой (черное). Углы оптических осей в основном зерне микроклина здесь более постоянны (83, 84, 84°). Наконец, в последнем зерне *XIII* плагиоклаза (черное) трещина превращается в очередную зону грейзенизации, при этом мощность ее прямо связана с трещиноватостью и проницаемостью отдельных участков зерна.

Итак, микроскопическая трещинка длиной 20 мм пересекала три зерна кварца, четыре — микроклина и пять — андезина. Во всех случаях, где она проходила по кварцу, она состояла из кварца, по микроклину — из микроклина, по плагиоклазу — из серицита и флюорита (реже кальцита).

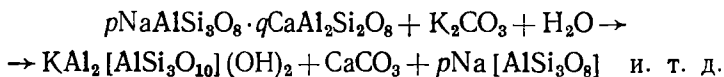
Можно ли представить себе, что в трещину длиной 20 мм из некоего «магматического очага» поступали «специализированные» порции минералообразующего раствора, которые в зерно кварца, сколь мало оно ни было, принесли кварц и залечили его, в зерно микроклина — аналогичным образом микроклин, а в более крупные зерна плагиоклаза такой набор веществ, которые переработали его в сложный агрегат слюды, флюорита и кальцита? Абсурдность такого «объяснения» очевидна.

Образование названной микрожилки происходило, по-видимому, иначе. Специалистам хорошо известно, что в гранодиоритах, вмещающих редкометалльные жилы, трудно найти в шлифах зерно плагиоклаза, которое не было бы в той или иной степени захвачено серицитизацией. То же самое можно сказать о биотите, изменения которого, однако, более разнообразны. Серицитизация зерен обычно начинается с периферии и распространяется по трещинкам спайности тем интенсивнее, чем более основным оказывается плагиоклаз. Серицитизация плагиоклаза, как правило, сопровождается новообразованием альбита. Процесс серицитизации часто можно наблюдать в участках пород, весьма удаленных от рудных жил и грейзеновых зон.

Сущность его, как было показано в гл. 12, сводится к реакциям типа:



или



Возле рудных жил идут те же самые процессы, но более интенсивно. Таким образом, гранитоиды и вдали от жил подвергаются действию растворов, содержащих KF , K_2CO_3 , K_2S и другие компоненты. Но это возможно лишь при допущении, что рудоносные породы по всему объему пропитаны такими растворами.

Что же происходило при таком допущении в только что рассмотренном случае возникновения микротрещины в гранодиорите?

Трещина, возникшая в породе, сколь бы мала она ни была, в момент ее образования оказалась областью пониженного давления. В силу этого она должна была заполниться раствором, омывавшим зерна минералов. Мы уже отмечали, что локализуясь в интерстициях и межгранулярных порах породы, раствор находился там в состоянии равновесия с зернами породообразующих минералов. Приоткрывание же трещины, сколь бы малым оно ни было, должно было вызвать: 1) движение раствора из породы в эту трещину, 2) смещение равновесия в системе поровый раствор — породообразующий минерал.

Движение раствора к трещине означает поступление в том же направлении новых порций KF , K_2CO_3 , K_2S и других веществ. Из приведенных выше уравнений следует, что такое поступление, например, соединений K должно по-разному сказываться на породообразующих минералах гранодиорита. В то время как породообразующий плагиоклаз будет все более интенсивно серицитизироваться, калиевый полевой шпат и кварц в среде, богатой K , начнут растворяться.

Смещение равновесия поровый раствор — минерал, возникающее вследствие понижения давления при разверзании трещин — явление безусловно местное, локальное. Оно в общем случае будет сопровождаться отделением растворенной газовой фазы (F , Cl , CO_2 , H_2S , H_2 , CH_4), возрастанием в связи с этим щелочности порового раствора, повышением растворимости калиевого полевого шпата, альбита и кварца. Вероятно, этим обстоятельством и следует объяснить столь широко распространенную мнимую «пелитизацию» полевых шпатов — переполненность поздних переотложенных полевых шпатов газовой жидкими включениями, состоящими в основном из углекислоты

[Коржинский Д. С., 1940 г.; Барабанов В. Ф., 1961; Барабанов В. Ф., Нгуен В. Х., 1974 г.]. Но смещение равновесия вызовет и другие следствия: понижение растворимости, выпадение вещества, возникновение градиента концентраций и, таким образом, вынос вещества в жилу [Барабанов В. Ф., 1961].

Итак, разверзание трещины имеет своим следствием вынос вновь образованных возле нее минералов в эту самую трещину и кладет тем самым начало превращению ее в метасоматически-конкреционную жилу.

Таким образом, каждое приоткрывание (всякое приращение объема) жильной трещины, заполненной минералообразующим раствором, находящимся в химическом равновесии с породообразующими минералами, должно сопровождаться выносом некоторого количества труднорастворимых соединений (минералов) в жильную полость.

Близкие к изложенным соображениям доводы можно найти в работах С. Н. Иванова [1970 г.].

Работы, посвященные выяснению роли поровых растворов, появились лишь в самое недавнее время. Однако интуитивно эта роль угадывается целым рядом исследователей. Г. Б. Жилинский [1965, с. 11] писал: «Распространенное представление о том, что для образования рудных жил через рудовмещающие полости должны были пройти целые моря гидротерм (исходя из растворимости металлов в кислых и щелочных растворах), глубоко ошибочно. Экспериментальные исследования по моделированию гидротермальных процессов и по синтезу минералов показали, например, что при выращивании монокристаллов кварца в автоклавах объем участвующего в реакции раствора лишь в 3—5 раз больше объема получаемой кристаллической массы. Дело в том, что в автоклаве происходит замкнутый процесс, в котором раствор многократно «разгружается» и вновь обогащается кремнеземом за счет шихты.

По-видимому, и в природе образование гидротермальных месторождений происходит в условиях сравнительно ограниченного объема гидротерм, но при постоянном их обогащении металлами за счет выноса последних из первоисходного субстрата. Разница лишь в том, что объем гидротерм в природных условиях не остается постоянным, так как значительная их часть рассеивается в окружающем пространстве, что может быть учтено по характеру околорудных изменений вмещающих пород».

Роль поровых растворов как источника рудообразующих флюидов, по-видимому, впервые в полной мере была оценена Э. Ингерсоном и Дж. Х. Маккином [1961 г.]. Проводя детальные минералого-геохимические исследования околотрещинных изменений интрузий на железорудных месторождениях Айрон-Спрингс, Юта, США, эти исследователи пришли к заключению, что «распределение и природа изменений в этих интрузиях та-

ковы, что исключают возможность генезиса флюидов на глубине и поднятие их через интрузивную или приконтактные породы при образовании руд», что «изменения были вызваны остаточными внутрипоровыми растворами, которые не собирались в рудообразующий флюид и не мигрировали из глубин». При этом «полевые и лабораторные данные согласно указывают на зальбанды вдоль зальбандовых трещин как на источник не только растворов, но и тех минералов, которые они несли и откладывали в жилах и контактных месторождениях». Так, например, анализы и соответствующие расчеты показали, что в процессе изменения породы зальбандов дали «достаточное количество железа, чтобы образовать все известные и возможные залежи района».

Нам остается ответить на вопрос: а достаточно ли количество капиллярной (поровой) воды — раствора в горных породах земной коры, чтобы объяснить возможность течения процессов гидротермального метасоматоза в любом участке горной породы, подвергшейся трещинообразованию?

В. И. Вернадский [1929 г., с. 609] ответил на этот вопрос утвердительно: «Наравне с водой океанической, с жидкой и твердой водой суши (льды, снега, реки, озера, грунтовые и напорные воды), с метеорной водой атмосферы, с водой живого вещества, с почвенной водой — должна быть учитываема как одна из важнейших в истории природной воды капиллярная вода горных пород, глубоко идущая в земную кору.

Количество химически чистой воды, ей отвечающей в земной коре до 16 км мощностью, должна исчисляться порядком $n \cdot 10^{22} - n \cdot 10^{23}$ г» (разрядка моя. — В. Б.).

Общее же содержание воды в земной коре — литосфере, по последним данным [Василевский В. Л., 1971 г.], составляет от 1 до 1,3 млрд. км³, т. е. сопоставимо с ее количеством в гидросфере (1,4—1,5 млрд. км³).

ГЕОХИМИЯ ВОЛЬФРАМА

...Высокий кларк подсказывает, что W, очевидно, не только связан в породах в виде шеелита и вольфрамита, но и входит в чужие решетки...

А. Е. Ферсман, 1938

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛЬФРАМА

Светло-серый металл вольфрам — один из самых тяжелых ($19,3 \text{ г/см}^3$) и тугоплавких (3410°C) элементов периодической системы Менделеева. Исключительные физические свойства: температура кипения 5900°C ; высокая электронная эмиссия при накаливании металла, достигающая 1690 мА/см^2 при 2427°C ; большая мощность энергии, излучаемой поверхностью раскаленного металла, достигающая $255 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ при 3030°C ; низкое давление пара, изменяющееся в интервале температур 1530 — 2730°C всего от $1,93 \cdot 10^{-15}$ до $6,55 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$; малый коэффициент термического расширения ($4,4 \cdot 10^{-6}$ в интервалах от 20 до 300°C); мало изменяющаяся теплопроводность от $0,31$ при 20°C до $0,26 \text{ кал/см}\cdot\text{с}\cdot^\circ\text{C}$ при 1300°C и способность давать весьма ценные по своим свойствам сплавы и интерметаллические соединения со многими металлами — сделали W незаменимым материалом для изготовления нитей ламп накаливания с рабочей температурой до 2200°C и электронагревателей — до 2000°C , для производства быстрорежущих (до 2000 м/мин) качественных сталей и карбидсплавов. Для этих целей одна металлургия потребляет ныне до 95% всего добываемого W.

В последнее время W идет на изготовление различных деталей высоковакуумных усилителей, катодов генераторных ламп, эмиссионных и газоразрядных трубок, выпрямителей высокого напряжения, антикатодов и катодов рентгеновских трубок, контактов и вводных проводников в электровакуумных приборах и т. п. Он используется также в роторах гироскопов и в виде сплава $90\% \text{ W} + 6\% \text{ Ni} + 4\% \text{ Cu}$ как защита от радиоактивных излучений, лучшая, чем Pb [Пикаев А. К., 1961 г.].

Вольфрам — элемент VI группы периодической системы Менделеева. Его порядковый номер 74, атомная масса 183,85. Природный W представляет собой смесь пяти устойчивых изотопов. В ядерных реакторах по реакциям n , γ , кроме того, получены три искусственных радиоактивных изотопа. Кристаллохимические свойства вольфрама и близких к нему элементов приведены в табл. 17.1.

С учетом близости ионных радиусов (фиг. 17.1, см. вкладку) и некоторых других геохимических свойств элементов в решет-

ТАБЛИЦА 17.1
Кристаллохимические свойства W и близких к нему элементов [Барабанов В. Ф., 1975]

Характеристика	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Zr ⁴⁺	Hf ⁴⁺	Th ⁴⁺	TR ³⁺	Sn ⁴⁺	W ⁶⁺	Fe ³⁺	Литературный источник
Радиус иона, 10 ⁴ мкм	0,66	0,66	0,54	0,82	0,82	0,95	1,02	0,67	0,65	0,67	[Белов Н. В., Бокий Г. Б., 1954 г.; Бо- кий Г. Б., 1960 г.]
Координационное число	6	6	6	6—8	6	6	8	6	4*	6	
Ионный потенциал	7,25	7,25	6,25	4,60	4,65	3,63	2,46	5,40	8,82	4,50	[Кей Дж., Лэби Т., 1949 г.]
Потенциал ионизации, В	49,3	44,8	44,6	33,83	31,0	29,4	19,2	40,57	—	16,24	
Электроотрицательность, ккал/г-атом	240	210	260	200	180	170	147	235	135	145	То же
Коэффициент ионного замещения (обмена)	0,28	—	0,28	0,20	0,27	0,16	0,12	0,14	0,28	0,22	»
Коэффициент энергии решеток	3150	3150	2150	1980	1995	1750	900	2080	1684	1280	[Ферсман А. Е., 1953 г.]

* Установлено эффектом Ландсберга—Рамана.

ках природных вольфрамитов кроме хорошо известных следует ожидать присутствия Si^* , V^{**} , Al , Ga , As , Ti , In , Sb , Bi , Re , At и некоторых других элементов.

ХИМИЯ ВОЛЬФРАМА

Химия W очень сложна. Эта сложность определяется тем, что он может проявлять валентность $+1$, $+2$, $+3$, $+4$, $+5$, $+6$. В кислородной среде образует четыре окисла: высший — WO_3 , низший — WO_2 и два промежуточных — $\text{W}_{10}\text{O}_{29}$ и W_4O_{11} .

В целом в высших валентных состояниях он обладает кислотными свойствами, в низших — основными. Низшие степени окисления W неустойчивы: двух- и одновалентный W известен лишь в виде галогенидов. В окислах W одновременно может находиться в нескольких валентных состояниях [Пикаев А. К., 1961 г.]. W обладает также большой склонностью к комплексообразованию, вследствие чего среди его соединений широко известны различные высокомолекулярные гетеро-, аква- и изополисоединения.

Вольфрамовый ангидрид в кислых растворах щелочных металлов образует соединения с кремневой, борной, фосфорной, мышьяковой и другими кислотами.

Рассмотрение формул гетерополивольфрамовых кислот показывает, что их основность тем выше, чем ниже валентность центрального иона. В связи с этим можно предполагать, что если эти гетерополикислоты устойчивы в эндогенных условиях, то при низких значениях pH можно ожидать замены двух H , выполняющих роль центрального атома, Be , и тогда ряд гетерополикислот, имеющих значение в переносе W , изобразится следующим образом:

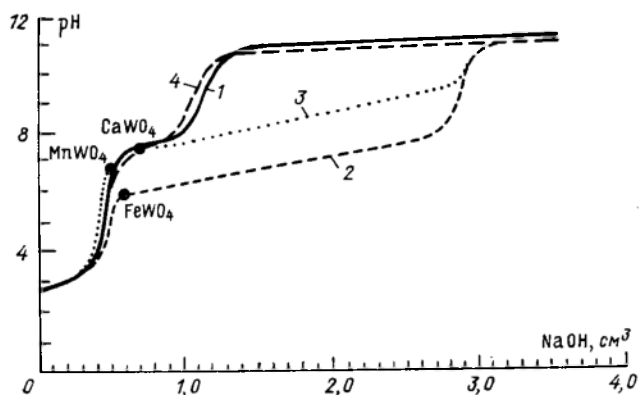
- а) $\text{H}_6[\text{Be}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$, б) $\text{H}_5[\text{B}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$, в) $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$,
г) $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$, д) $\text{H}_3[\text{As}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$, е) $\text{H}_2[\text{Mo}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$,
ж) $\text{H}[\text{R}^{\text{VII}}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$.

Интересно, что аналогичным образом ведут себя и вольфрамовые гетерополикислоты. Г. Гундлах [Gundlach H., 1967 г.] исследовал устойчивость кремнево-вольфрамовой кислоты $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при повышенных температурах и давлениях и при разных значениях pH в присутствии Fe , Mn , Ca . Начало кристаллизации FeWO_4 Гундлах наблюдал при $\text{pH}=5,9$, MnWO_4 — при $\text{pH}=6,7$ и CaWO_4 — при $\text{pH}=7,3$ (фиг. 17.2).

При дальнейшем повышении pH минералообразующего раствора в кварц-вольфрамитовых жилах происходит растворение, замещение и вынос вольфрамита. Это фиксируется резорбцией,

* Замещение W кремнием показано автором [Барабанов В. Ф., 1980 г.].

** Замещение W ванадием в решетке шеелита установлено методом ЭПР.



17.2. Порядок выделения вольфраматов при нейтрализации растворов кремневольфрамовых гетерополикислот раствором NaOH [Gundlach H., 1967 г.].

1 — $H_6[Si(W_2O_7)_6]$; 2 — $H_6[Si(W_2O_7)_6] + Fe^{2+}$; 3 — $H_6[Si(W_2O_7)_6] + Mn^{2+}$; 4 — $H_6[Si(W_2O_7)_6] + Ca$.

многочисленными следами разъедания и, наконец, исчезновением вольфрамита из жил, когда в последних происходит отложение поздних сульфидов (пирита, сфалерита, галенита), серицита, полевых шпатов, флюорита, карбонатов, кристаллизующихся из еще более щелочных растворов.

А. С. Поваренных [1961 г.] считает, что меньшая электроотрицательность W по сравнению с Mo обуславливает очень высокую растворимость природных молибдатов Mg, Mn, Fe и практическую нерастворимость в воде сложного природного окисла $(Fe, Mn)WO_4$. В итоге мы в природе имеем дело или с MoS_2 или с $(Fe, Mn)WO_4$.

По нашему мнению [Барабанов В. Ф., 1970 г.], причиной этого является существенное различие в электронной структуре атомов W и Mo. Валентные электроны у Mo и W находятся на двух уровнях — $(n-1)$ d- и ns-орбиталях. При этом значения энергий этих орбиталей у Mo близки, а у W — различны. Будучи экранированы слоем $4f^{14}$ электронов, валентные электроны $5d^46s^2$ атома W при окислении легче покидают атом, чем более прочно связанные электроны $4d^55s$ атома Mo. Это хорошо видно при сравнении потенциалов ионизации атомов W и Mo, эВ:

	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6
Mo	7,10	15,72	29,6	46,6	61,2	(71,7)
W	7,98	17,7	24,08	35,36	(48)	(61)

В итоге Mo проявляет себя прежде всего как связеобразователь, образуя ковалентные соединения с геохимически близкой ему S в гипогенном молибдените или ионно-ковалентные связи

в комплексных анионах $[\text{MoO}_4]^{2-}$ в молибдатах, а W образует преимущественно ионно-ковалентные комплексы $[\text{WO}_4]^{2-}$ в структурах типа шеелита или существенно ионные связи в сложных окислах типа вольфрамита. Существенную роль при этом, конечно, играют значения окислительно-восстановительного потенциала минералообразующих растворов *Eh*.

ГЕОХИМИЯ ВОЛЬФРАМА

Распределение W в природе лишь в последние десятилетия получило достаточно надежную количественную характеристику. По распространенности на Земле W занимает 26-е место. Распространенность W в космосе может быть оценена по данным исследования образцов метеоритов. Средние значения атомного кларка W для космоса составляют 0,2 (при Si, равном 10^6). Иными словами, в космосе на каждые 5 млн. атомов Si приходится 1 атом W. При этом любопытно возрастание содержания W в метеоритах по мере увеличения степени их железистости.

ТАБЛИЦА 17.2

Среднее содержание W в породах среднего, основного и ультраосновного состава, г/т

Порода, регион	Число образцов	Содержание	Литературный источник
Диориты, США	7	1,20	[Sandell E. B., 1946 г.]
Диориты и гранодиориты, СССР	8	2,00	[Виноградов А. П. и др., 1958 г.]
Андезиты, Япония		1,06	[Hamaguchi H. и др., 1962 г.]
Андезито-дациты, Северный Кавказ	25	1,00	[Студеникова З. В. и др., 1960 г.]
Диориты и кварцевые диориты, Северный Кавказ	17	1,60	То же
Основные породы, СССР	11	0,85	[Виноградов А. П. и др., 1958 г.]
Базальт		1,00	[Turekian K., Wedepohl H., 1961 г.]
Базальт, Япония		0,21	[Hamaguchi H., 1962 г.]
Базальт, Индия	40	1,00	[Decate Y. G., 1966 г.]
Диабазы, Индия	16	2,30	То же
Долериты, Африка	6	6,30	[Jeffery P. G., 1959 г.]
Габбро и анортозиты, Индия	12	1,90	[Decate Y. G., 1966 г.]
Основные и ультраосновные породы, Индия	78	1,60	То же
Ультраосновные породы	15	0,77	[Виноградов А. П. и др., 1958 г.]
То же, Япония		0,19	[Hamaguchi H., 1961 г.]
То же, Индия	10	2,60	[Decate Y. G., 1966 г.]

ТАБЛИЦА 17.3
Содержание W в гранитах, г/т

Регион	Число ана- лиз	Содержание		Литературный источник
		пределы колебаний	сред- нее	
Гарц ГДР	—	—	4	[Noddack I. a. W., 1930 г.]
Северная Америка	34	—	1,5	[Sandell E. B., 1946 г.]
Африка	9	—	1,3	То же
»	—	—	7,0	[Landergren S., 1948 г.]
Япония	63	—	2,0	[Kuroda R., 1956 г.]
Африка (Уганда)	52	—	1,4	[Jeffery P. G., 1959 г.]
Северный Кавказ	—	2,1—4,4	3,6	[Студеникова З. В. и др., 1960 г.]
Япония	—	—	0,66	[Hamaguchi H. и др., 1962 г.]
Алтай	—	—	2,0	[Сотников В. И., Изюмова Л. Г., 1965 г.]
Кукульбей (Забайкалье)	—	—	1,5	[Иванова Г. Ф., Бутузова Е. Г., 1968 г.]
Индия	147	—	3,7	[Decate Y. G., 1966]
Дальний Восток	333	—	2,0	[Левашев Г. Б., 1978 г.]
Приморье	1107	0,9—2,6	1,6	[Иванов Ю. Г., 1974 г.]
Забайкалье	927	1,2—4,1	2,0	[Тайсон Л. В. и др., 1971 г.]

В земных условиях W проявляет себя несколько иначе (табл. 17.2). Все известные нам определения содержаний W в гранитоидах различных регионов приведены в табл. 17.3.

Содержание W в осадочных и морских отложениях приведено в табл. 17.4.

МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕНЕЗИС ВОЛЬФРАМОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Вольфрамоворудные месторождения по главному составляющему их рудному минералу делят на вольфрамитовые и шеелитовые. Вольфрамитовые месторождения обычно связаны с проявлением в существенно алюмосиликатной среде грейзенового процесса или в среде, богатой железом, поздних этапов гидротермального минералообразования. Шеелитовые месторождения образуются в условиях, когда вмещающие породы обогащены Са, легко из них извлекаемым и активно участвующим в минералообразовании. Поэтому наиболее благоприятным для шеелитового рудопроявления процессом является скарнообразование, обычно возникающее на контакте вольфрамоносных гранитоидов и карбонатных осадочных толщ.

Промышленные *вольфрамитовые* месторождения представляют собой жильные поля с большим или меньшим развитием грейзенов, заключающие в себе от 2—3 до 100 и более жил.

Содержание W в осадочных и морских отложениях, г/т

Порода	Число анализов	Содержание		Место взятия образца	Литературный источник
		пределы колебаний	среднее		
Сланцы и глины:					
глина	Состав из 7614 обр. 23	—	1,8	Русская плат-форма Уганда	[Виноградов А. П. и др. 1958 г.]
глинистый сланец, алевро-лит, аргиллит	—	1,2—9,0	3,8	Уганда	[Jeffery P. G., 1959 г.]
глины и сланцы, среднее содержание	—	—	1,8	Для всего мира	[Turekian K., Wedepohl H., 1961 г.]
то же	—	—	2,0	То же	[Виноградов А. П., 1962 г.]
сланец, среднее содержание	—	—	1,9	»	[Horn, Adams, 1966 г.]
сланцы и глины	—	—	1,5	Индия	[Decate Y. G., 1967 г.]
Песчаники:					
песок	Состав из 6107 обр. 5	—	1,6	Русская плат-форма Уганда	[Виноградов А. П. и др., 1958 г.]
песчаник	—	1,2—5,5	3,6	Уганда	[Jeffery P. G., 1959 г.]
песчаник, среднее содержание	—	—	1,6	Для всего мира	[Turekian K., Wedepohl H., 1961 г.]
песчаник и кварцит	—	—	1,2	То же	[Pettijohn F. T., 1963 г.]
песчаник, среднее содержание	—	—	1,6	»	[Horn, Adams, 1966 г.]
песчаник железистый	—	—	1,5	Индия	[Decate Y. G., 1967 г.]
глина	—	—	4,3	»	То же
Карбонатные породы:					
известняк	4	0,2—0,7	0,48	Уганда	[Jeffery P. G., 1959 г.]
карбонатные породы, среднее содержание	—	—	0,6	Для всего мира	[Turekian K., Wedepohl H., 1961 г.]
то же	—	—	0,56	То же	[Horn, Adams, 1966 г.]
известняк и доломит	—	—	0,4	Индия	[Decate Y. G., 1967 г.]

Порода	Число анализов	Содержание		Место взятия образца	Литературный источник
		пределы колебаний	среднее		
Органогенные осадочные породы:					
уголь	596	40—440	90	Западная Вир- гиния	[Headlee, Hunter, 1953 г.]
антрацитовая зола	—	8—90	—	Трансильвания	[Nunnelal, 1953 г.]
углистый сланец и лигнит	—	—	2,5	Индия	[Decate Y. G., 1967 г.]
Современные морские осадки:					
кислотнорастворимая часть Мп желваков	—	50—100	—		[Riley, Sinhaseni, 1958 г.]
красная глина	5	16—18	17	Северо-восточная часть Тихого океана	[Исаева А. Б., 1960 г.]
донные осадки	145	5—70	12—20	Охотское море	То же
глубоководная морская гли- на, среднее содержание	—	1—10	—	Для всего мира	[Turekian K., Wedepohl H., 1961 г.]
морской глубоководный карбонат	—	0,1—1,0	—	То же	[Turekian K., Wedepohl H., 1961 г.]
глина и песок	—	15—40	—	Вблизи Камчатки	[Петелин, Остроумов, 1961 г.]
глубоководные морские осадки	4	3,18—5,35	4,5	Средняя часть Тихого океана	[Amiruddin A., Ehmman W., 1962 г.]
океаническая глина, среднее содержание	—	—	1,1	Для всего мира	[Horn, Adams, 1966 г.]
песчаные и глинистые осадки	—	10—130	—	Черное море	[Пилипчук М. Ф., Волков И. И., 1966 г.]
океанический карбонат	—	—	0,11	Для всего мира	[Horn, Adams, 1966 г.]

Мощность последних колеблется в широких пределах и достигает 2—3 м. По простиранию жилы тянутся от нескольких метров до километра. Жилы залегают в различных породах: в гранитоидах повышенной основности, в сланцах, в ожелезненных песчаниках, в лейкократовых материнских гранитах. В последнем случае рудные жилы отчетливо тяготеют к апикальным частям интрузии, располагаясь, как правило, близ осадочной кровли гранитов (Антонова Гора, Спокойнинское, Акчатау).

Вольфрамит — главный рудный минерал жил — в грейзеновых жильных парагенезисах выделяется одним из первых. В ненарушенных пострудной тектоникой жилах всегда можно отчетливо видеть, что кристаллы его всюду росли от зальбанда жил к центру в условиях открытых, незаполненных трещин, до начала кристаллизации жильного кварца. Наличие крупных, хорошо образованных, веерообразно расходящихся от зальбанда к центру жилы пачек кристаллов вольфрамита в таких жилах свидетельствует о сравнительно спокойной обстановке, в которой происходило его отложение. В условиях быстрого роста при значительном пересыщении минералообразующих растворов вольфрамит выделяется в виде звездчатых или лучистых более мелкокристаллических масс.

После заполнения полостей жил кварцем вольфрамит оказывается полностью в нем зацементированным. Дальнейшая эволюция вольфрамита неразрывно связана с метаморфизмом сопутствующих минералов — кварца, жильбертита, флюорита и др. В процессе дробления, залечивания, истирания и перекристаллизации жильных минералов аналогичные изменения претерпевал, естественно, и вольфрамит. В большинстве друзовых полостей рудных жил, представляющих собой замкнутые жеоды, образовавшиеся путем перекристаллизации локально разрушенного жильного кварца, хорошо образованные кристаллы вольфрамита не являются новой генерацией этого минерала. Мелкие кристаллы его здесь образуются путем регенерации или перекристаллизации механических обломков первичного вольфрамита жил. Подобно этому мелкоистертый вольфрамит, сцементированный халцедоновидным кварцем, так называемый кварц-синяк, как правило, не является «низкотемпературной» генерацией вольфрамита.

В ходе последующей кристаллизации серицита, флюорита, полевых шпатов и некоторых других минералов, т. е. при повышении рН минералообразующих растворов, вольфрамит растворяется и выносится. Поэтому присутствие полевых шпатов в жилах — обычно неблагоприятный признак.

Изучение химизма вольфрамита показывает, что не только в пределах месторождения (табл. 17.5), но и в пределах одной и той же жилы, залегающей в разных породах, состав этого минерала сильно колеблется. Все это однозначно свидетельствует о том, что вольфрамит является продуктом локальных

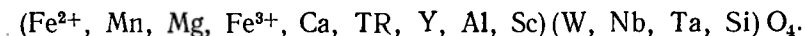
Колебания степени железистости вольфрамитов на вольфрамитовых месторождениях Забайкалья

Месторождение	Число достоверных анализов вольфрамитов	Содержание в вольфрамите $MnWO_4$, %
Букука	26	29—88
Белуха	28	17—83
Антонова Гора	7	27—40
Спокойнинское	22	26—92
Бом-Горхон	29	74—95

химических реакций, а не приносится в жилы в качестве готового комплекса.

Наличие в вольфрамитах изоморфных примесей Nb, Ta характеризует специфику источника, генерирующего гидротермальные вольфрамоносные растворы. Источники TR и Sc в вольфрамитах пока остаются неизвестными. Присутствие в вольфрамитах примесей CaO, MgO, Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , как и соотношение между ферберитовой и гюбнеритовой составляющими, определяются в первую очередь химизмом среды, в которой происходит кристаллизация вольфрамита.

На основании детального изучения более чем 160 анализов вольфрамитов из многих месторождений СССР [Барabanов В. Ф., 1975] общий состав вольфрамита может быть выражен следующей формулой:



Шеелитовые месторождения в нашей стране, да и за рубежом в последнее время стали важным источником W. Они разбросаны на огромном пространстве от Северного Кавказа (Тырныауз) до Приморья («Восток-2»), и некоторые из них довольно полно освещены в литературе.

Месторождение Тырныауз комплексное, вольфрам-молибденовое. Единственным вольфрамовым минералом здесь является молибденсодержащий шеелит.

Шеелит встречается в основном в пределах собственно скарновых тел, лишь изредка обнаруживаясь во вмещающих скарны породах. При этом скарны, образовавшиеся за счет мраморов и пироксеновых роговиков, характеризуются иногда почти одинаковым содержанием вольфрамового ангидрида, а волластонит-везувиановые скарны, содержащие большое количество кальцита, оказываются практически безрудными. Максимальные же количества шеелита приурочены к пироксен-плагноклазовым скарнам.

В связи с большой практической значимостью шеелита состав и свойства его в последние годы подверглись детальному

изучению. При этом выяснилось, что практически все свойства шеелита являются типоморфными, т. е. несут или выражают собой информацию об условиях образования в природе. Так, на основании изучения химизма русских шеелитов автором [Барabanов В. Ф., 1981 г.] показано, что содержание в шеелитах Al, Fe³⁺, Fe²⁺, Mg, Mn, Sr, Ba отражает влияние состава среды, Si — ее кислотности — щелочности, а Mo и TR — геохимическую специализацию рудоносных интрузий. Из общего вида формулы шеелита (Ca, TR, Sr, Ba, Fe²⁺, Mn, Al, Fe³⁺) [(W, Mo, Si, Ti, Al)O₄] можно видеть необходимость определения всех названных здесь элементов при анализах шеелитов.

Особая роль среди перечисленных компонентов принадлежит редким землям, содержание и состав которых является ярким типоморфным признаком.

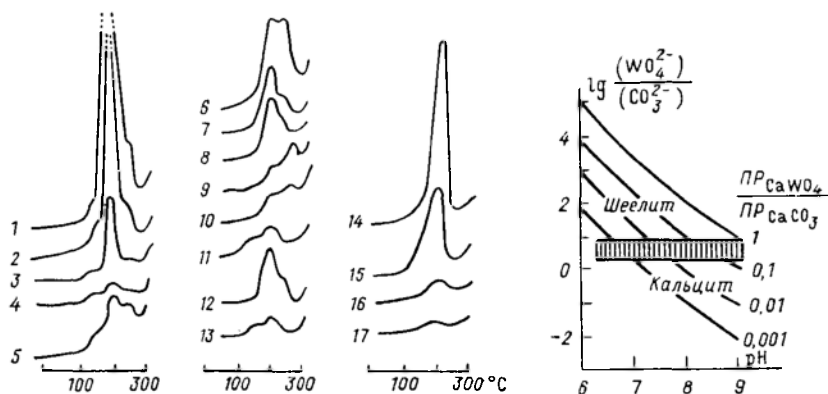
П. В. Покровский [1964 г.] одним из первых показал, что наиболее низкое содержание редкоземельных элементов (РЗЭ) соответствует шеелитам из скарновых месторождений и что оно возрастает в шеелитах из шеелит-кварцевых и золото-шеелитовых месторождений. Им же впервые отмечена дифференциация легких лантаноидов в шеелитах различного генезиса.

А. И. Гордукалов [1985 г.] на примере некоторых месторождений Казахстана, Средней Азии и Приладожья показал, что почти всюду имеет место уменьшение суммы TR в направлении от шеелитов ранних ассоциаций к поздним, при этом состав РЗЭ шеелитов грейзеновых месторождений эволюционирует в сторону увеличения доли легких лантаноидов, а в шеелитах скарновых месторождений — в сторону увеличения доли тяжелых лантаноидов и Y. Процесс перекристаллизации и переотложения шеелитов в пределах одной жилы повсеместно сопровождается уменьшением содержания РЗЭ, причем наиболее интенсивно теряются легкие лантаноиды.

В целом же в зависимости от особенностей генезиса в шеелитах происходит изменение люминесцентных свойств: их спектрального состава, термолюминесценции, температурного положения пиков, соотношения интенсивностей и числа пиков на кривых термолюминесценции и т. д. (фиг. 17.3).

Помимо редких земель одним из характерных элементов-примесей в шеелитах является Mn, содержание которого может достигать 0,8 %. Методами ЭПР и люминесценции установлено [Марфунии А. С., Бершов Л. В., 1964 г.; Кононов О. В., Нестеров И. В., 1971 г.], что в структуру шеелита могут входить: 1) Mn²⁺ в позиции Ca²⁺; 2) ион Mn²⁺ в форме [MnF₄]²⁻, замещающий комплекс [WO₄]²⁻; 3) ион Mn²⁺ в позиции «внедрения», где, как предполагается, он образует комплекс [W⁵⁺O₄]³⁻ × Mn²⁺[W⁵⁺O₄]³⁻. При этом избыточный заряд внедренного Mn²⁺ компенсируется частичным восстановлением вольфрама до W⁵⁺.

Шеелит, как и вольфрамит, в зоне окисления, а также в конечные стадии гидротермального процесса подвергается много-



17.3. Кривые термолюминесценции шеелита.

1—4 — локализованного в кварцитах; 6—16 — пироксен-плагноклаз-кварцевой ассоциации; 5, 17 — пироксен-гранат-везувиановой ассоциации.

17.4. Условия замещения кальцита шеелитом в зависимости от pH раствора при отношении валовой концентрации солей вольфрамовой кислоты к валовой концентрации солей угольной кислоты + CO₂, равном 0,001—1,0 [Рыженко Б. Н., 1965 г.].

численным сложным изменениям. Они давно известны (ферритунгстит, например, описан В. Шеллером еще в 1911 г.), однако остаются слабо изученными. В нашей стране процессы выветривания шеелита наиболее полно изучены Л. К. Яхонтовой [1954 г.] на скарновых месторождениях Средней Азии.

Обзор вторичных вольфрамовых минералов дал Т. Сахама [Sahama Th. G., 1981 г.]. Он включает описание: антуанита (W, Al)₁₆(O, OH)₄₈ или (W, Al)(O, OH)₃, мпоророита (W, Al, Fe)₁₄(O, OH)₄₂ или (W, Al, Fe)(O, OH)₃, ферритунгстита (W, Fe)₁₆(O, OH)₄₈ или (W, Fe)(O, OH)₃, алюмотунгстита (W, Al)₁₆(O, OH)₄₈ или (W, Al)(O, OH)₃, гидротунгстита H₂WO₄·H₂O, тунгстита (меймакит) WO₃·H₂O, иттротунгстита YW₂O₇(OH)·H₂O и церотунгстита CeW₂O₇(OH)·H₂O.

В месторождениях СССР описаны, кроме того, тунгстенит WS₂, самартинит (Zn, Fe, Ca)WO₄, ферротунгстит Fe³⁺·2X × (WO₄)(OH)₄·4H₂O, купротунгстит Cu₂(WO₄)(OH)₂, штольцит PbWO₄ (тетрагональный), распит PbWO₄ (моноклинный), торотунгстит (Al, Fe)(Th, Ca, Ce, Zr)(WO₄)₃, фараллонит 2MgO × W₂O₅·SiO₂·nH₂O, чиллагит Pb(W, Mo)O₄, русселит (BiO₂) × WO₄ (тетрагональный).

По данным Яхонтовой [1954 г.], интенсивность изменения первичных минералов W зависит от генетического типа шеелитового месторождения. Эти изменения наиболее слабо выражены в контактово-метасоматических скарновых месторождениях. Здесь, как это видно из данных С. Д. Левиной [1954 г.]

по месторождениям Средней Азии, происходит рассеяние WO_3 по многим вторичным минералам зоны окисления, масс. %:

турьиты и гидрогематиты	1,01
каолиниты	0,91
ярозиты	0,76
гидрогетиты	0,30
псиломеланы	0,31
нонтрониты	0,13
хризоколла	0,08
галлуазит	0,03

Итак, приуроченность шеелитового оруденения к скарнам, казалось бы, однозначно говорит о том, что наличие здесь карбонатных пород — осадителя W и является основным фактором, контролирующим рудопроявление. Однако исследования, проведенные О. В. Брызгалиным [1965 г.], О. В. Кононовым [1963 г.] и нами [Калиничева Г. И., Барабанов В. Ф., 1980 г.], показали, что осадителем W в скарнах является не только Са мраморов, но и Са, извлекаемый из пироксенов, амфиболов и основного плагиоклаза. Еще раньше это предположение было высказано А. В. Пэком, Л. И. Лукиным [1947 г.], А. Г. Бетехтиным [1953 г.], Н. Д. Ушаковым, М. Д. Трояновым и Н. В. Лиценмайером [1956 г.], В. Ф. Барабановым [1958 г.] и др.

Естественно, возникает вопрос, почему же собственно карбонатные породы скарновых месторождений не являются единственным осадителем вольфрамового ангидрида? В настоящее время этому может быть дано следующее объяснение. В скарноворудном процессе, по имеющимся в настоящее время данным, W переносится в щелочных растворах, например, в виде K_2WO_4 или Na_2WO_4 . Расчеты же показывают [Рыженко Б. Н., 1965 г.], что для осаждения в этих условиях W в виде шеелита необходимо понизить их щелочность примерно до $pH=6\div7$ (фиг. 17.4). Карбонатные породы сами по себе этого сделать не могут. Поэтому понижение щелочности растворов в скарновом процессе происходит в основном за счет изъятия и связывания щелочей вольфрамоносных растворов в процессе серицитизации плагиоклазов и амфиболизации пироксенов. При этом одновременно происходит распад структуры и освобождение из породообразующих минералов Са, который здесь же и выпадает в виде шеелита.

Таким образом, если образование вольфрамита в кварцевых жилах происходит в процессе повышения щелочности слабокислого или нейтрального минералообразующего (грейзенизирующего) раствора, то в скарноворудном процессе отложение шеелита происходит вследствие понижения щелочности минералообразующего раствора в ходе его взаимодействия с вмещающими плагиоклазовыми породами.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ВОЛЬФРАМОНОСНОСТИ

Представление о некоем среднем содержании W в гранитах мира, регионов, рудных узлов, рудных тел и в слагающих их минералах рассматривается нередко как своеобразная геохимическая константа, «кларк», характерный для данного места. Однако исследование показывает, что за такими общепринятыми усреднениями скрывается важная объективная информация о потенциальных источниках вольфрамовой минерализации и реальных путях ее проявления.

В самом деле, среднее содержание W в гранитах мира находится в пределах 1,5—2,0 г/т. Уже в отдельных крупных регионах оно колеблется от 1,3 (Африка), до 3,7 г/т (Индия). Еще более контрастным это содержание оказывается при сопоставлении близких по минеральному составу гранитов, например, Рудных гор и Центрального Забайкалья, несущих соответственно 13—14 и 4,7 г/т W (табл. 17.6).

Аналогичным образом в районах, имеющих сложное геологическое строение, например в Забайкалье, мезозойские гранитоиды несут от 1,2 до 4,1 г/т W (табл. 17.7). В еще большей степени эти колебания проявляются в пределах отдельных

ТАБЛИЦА 17.6

Среднее содержание W в гранитоидах Рудных гор
и Восточного Забайкалья [по Зоубек В. и др., 1972 г.], г/т

Регион	Тип, комплекс, район	Порода	Содержание	Число проб
ЧССР, Рудные горы	«Рудогорские», Цинновецкий купол	Граниты двуслюдяные порфировидные	13	15
	«Рудогорские», Рудные горы	То же	14	10
	«Переходные», Рудные горы	Граниты двуслюдяные, гранит-порфиры	6,1	4
	«Горские», камерный дифференциат, Карловский массив	Гранит биотитовый	5,6	1
	«Горские», Рудные горы	Гранодиориты биотитовые порфировидные	1,3	4
СССР, Восточное Забайкалье	Кукульбейско-харалгинский, Южно-Даурский свод (2)	Граниты биотитовые порфировидные и лейкократовые	4,7	80
	Кыринский, Южно-Даурский свод	Граниты и гранодиориты амфибол-биотитовые порфировидные	1	110

ТАБЛИЦА 17.7

Содержание W в мезозойских гранитоидах Забайкалья
[Зоубек В. и др., 1972 г.], г/т

Комплекс, породы	Возраст	Содержание		Число образцов
		среднее	пределы колебаний	
Борщовочный, граниты	T—J ₃	<1,5	<1,5—2,2	32
Кыринский, граниты и гранодиориты (главная фаза)	T—J ₁	<1,9	1,5—16,0	28
Лейкократовые и биотитовые граниты (фаза дополнительных интрузий)		<1,5	1,5—11,0	32
Аманский, граниты и гранодиориты	T—J	<1,7	1,6—6,0	118
Бичурский, граниты	J ₁	<1,2	1,1—3,4	29
Куналейский, граниты и граносиениты	J ₂	<2,5	0,8—30,0	132
Гуджирский, биотитовые и лейкократовые граниты	J ₂	<2,1	0,8—17,0	212
Амуджикано-сретенский, граниты и гранодиориты	J ₂₋₃	<2,1	1,0—9,7	75
Кукульбейско-харалгинский, биотитовые и лейкократовые граниты	J ₃	<4,1	1,3—33,0	171
Нерчуганский, лейкократовые граниты — аляскисты	J ₃ —K	<1,6	0,6—6,0	100

вольфрамоносных массивов. Так, в отдельных участках в Синегорском массиве (Дальний Восток) содержание W колеблется от 1,1 до 10,0 г/т, в среднем же по всем гранитоидным массивам Дальнего Востока всего лишь от 1,6 до 2,4 г/т (табл. 17.8).

Г. В. Левашов и П. Г. Недашковский [1971 г.] дитиоловым методом с чувствительностью 0,00002 % установили, что в невольфрамоносных гранитоидах Приморья среднее содержание W составляет 1,8 г/т (154 анализа), а в вольфрамоносных — 2,2 г/т (170 анализов). На одном и том же месторождении (Белуха, Восточное Забайкалье) вмещающие рудные жилы порфировидный гранит содержит 3,5, а кварцевый диорит — 4,6 г/т W (табл. 17.9).

Еще более впечатляющими оказываются колебания содержания W в разных участках одного и того же гранитоида, удаленных и близлежащих по отношению к кварц-вольфрамитовым жилам. Так, например, возле богатой вольфрамитом жилы № 88 Белухинского месторождения (Восточное Забайкалье) порфировидный гранит в точке 518 [Барабанов В. Ф., 1961, с. 173] содержит от 0,7 до 2,4, в точке 720 — от 2,1 до 5,0, в точке 737 — от 2,6 до 3,1, в точке 735 — от 2,5 до 8,2 г/т W. Кварцевый диорит возле этой жилы содержит в точке 736 от 1 до

7,4 г/т W. Эти колебания, как показало изучение, целиком определяется степенью затронутости гранитоидов околожилными изменениями. Таким образом, оценка содержания W в гранитоидах как критерия вольфрамоносности может быть сделана правильно только после изучения поведения породообразующих минералов при постмагматических процессах преобразования с учетом изменения состава минералов, вызванного этими процессами.

И все же уже сейчас имеется интересный фактический материал, свидетельствующий в пользу того, что породообразующие минералы «рудоносных» гранитоидов в целом заметно обогащены W по сравнению с таковыми гранитоидов «нерудоносных» (табл. 17.10).

Весьма интересно поведение W в зоне околожильной грейзенизации. По мере приближения к жиле содержание этого элемента в породообразующих минералах грейзенизированных гранитов заметно уменьшается и возле самих жил вновь возрастает. Это указывает на существование своеобразных «зон выноса», ранее установленных и описанных нами [Барабанов В. Ф., 1961, 1975]. Особенно отчетливо изменение содержания W в светлых слюдах, кварце и полевых шпатах. «Зона выноса» W возле рудных жил Акчатау лежит в интервале, см: для светлой слюды — 10—15, для полевых шпатов — 10—50, для кварца — 10—90. «Зона выноса» олова у светлой слюды 10—50, у полевых шпатов 10—90, у кварца 10—90 см. Биотит, наименее устойчивый при грейзенизации минерал, в зоне околожильных изменений довольно долго удерживает W и Sn в своей структуре и лишь возле самой жилы замещается слюдами сериин серицит — жильбертит, резко обогащенными W и Sn.

Явления высвобождения и перераспределения вещества при околожильной грейзенизации четко проявляются при изучении многих породообразующих минералов, захваченных процессами околожильного изменения. Сказанное относится не только к породообразующим элементам — Fe, Mg, Mn, Al, Si, Ca, но и к редким и рассеянным элементам — Sc, W, Sn, Be и др. И это обстоятельство является, таким образом, геохимическим критерием вольфрамоносности.

Но, выдвигая такого рода геохимический критерий вольфрамоносности, уместно спросить, а достаточно ли количества W, рассеянного в горных породах, чтобы за счет извлечения какой-то части его можно было бы ожидать образования вольфрамового месторождения.

Нужно сказать, что до недавнего времени ответить на такой вопрос положительно было невозможно. Слишком скудны, неполны были наши знания в этой области. Более того, в сознании геологов довлело традиционное представление о безусловно «ювенильном», глубинном происхождении вольфрамовой

ТАБЛИЦА 17.8

Среднее содержание и дисперсия концентраций W в гранитоидных
массивах Дальнего Востока (по Недашковскому П. Г. и др.
[1970 г.]»

Массив	Гранитоиды	Число проб	Среднее содержание, г/т	Дисперсия
Нерудоносные				
Малонюкженский	Гранодиориты и граносиениты	37	2,1	0,51
	Бiotитовые граниты	25	2,1	0,30
	Микроклиновые аляскиты	47	1,2	0,70
	Рибекитовые граниты	5	3,1	3,60
	Альбитизированные гранитоиды	16	2,4	1,40
Средневзвешенное по массиву		114	1,8	0,70
Марьяновский	Бiotитовые граниты	13	1,8	0,50
	Пегматоидные граниты	8	2,3	1,33
	Гранит-порфиры эндоконтакта	8	1,9	0,60
	Шлировые пегматиты	3	0,8	2,15
	Дайки кварцевых порфиров	8	1,9	0,61
Средневзвешенное по массиву		40	1,9	0,73
Вольфрамоносные				
Улканский	Бiotитовые граниты	25	2,5	0,82
	Бiotит-гастингситовые сиениты	20	1,3	1,32
	Мелкозернистые биотитовые граниты	20	2,7	0,53
	Аплит-пегматиты	8	3,2	4,05
	Альбитизированные граниты	15	2,0	0,72
Средневзвешенное по массиву		73	2,4	1,16
Троицкий	Бiotитовые граниты	25	2,4	3,35
	Гранит-порфиры эндоконтакта	10	2,0	0,73
	Шлировые пегматиты	4	0,6	2,85
	Дайки кварцевых порфиров	18	1,7	1,00
Средневзвешенное по массиву		57	2,3	2,04
Синегорский	Среднезернистые гранодиориты	19	1,1	2,1
	Гранодиориты со шлирами	5	1,4	0,8
	Шлиры среднего состава	6	10,0	265,0
	Порфировидные гранодиориты	8	4,2	41,2
	Лейкократовые биотитовые граниты	2	1,5	—
	Аплиты и гранит-порфиры	2	1,2	—
	Диоритовые порфиры	4	2,0	—
	Средневзвешенное по массиву	40	1,6	43,5

ТАБЛИЦА 17.

Среднее содержание \bar{x} , г/т, и коэффициент концентрации k
W в породах и минералах Белухинского месторождения

\bar{x} и число определений n	Гранитоиды	Биотит	Плагиоклаз	Калиевый полевой шпат	Кварц
Порфировидный гранит					
\bar{x}_1	3,5	13,2	2,4	2,8	4,1
n_1	13	12	7	10	11
Кварцевый диорит					
\bar{x}_2	4,6	5,2	2,6	1,2	1,3
n_2	8	7	11	7	6
\bar{x}_{1+2}	3,9	10,2	2,5	2,1	3,1
n_{1+2}	21	19	18	17	17
Кларк, г/т	2,0				
k	1,95	5,10	1,25	1,05	1,55

ТАБЛИЦА 17.10.

Среднее содержание W в породообразующих минералах
рудноносных и нерудноносных гранитоидов, г/т

Минерал	Регион	Содержание		Литературный источник
		рудно-носные	нерудо-носные	
Кварц	Казахстан	3,04 (24)	2 (24)	[Серых В. И., 1966 г.]
	Дальний Восток	1,2 (25)	1,1 (51)	[Говоров И. Н. и др., 1970 г.]
	»	0,7 (8)	1,1 (51)	[Левашов Г. Б. и др., 1971 г.]
Калиевый полевой шпат	Казахстан	3,04 (24)	2 (24)	[Серых В. И., 1966 г.]
	Дальний Восток	3,0 (51)	1,5 (62)	[Говоров И. Н. и др., 1970 г.]
	»	3,0 (33)	1,7 (50)	[Левашов Г. Б. и др., 1971 г.]
Плагиоклаз	Казахстан	3,55 (20)	2,0 (23)	[Серых В. И., 1966 г.]
	Дальний Восток	3,6 (69)	2,3 (66)	[Говоров И. Н. и др., 1970 г.]
	»	3,9 (29)	2,5 (60)	[Левашов Г. Б. и др., 1971 г.]
Роговая обманка	»	2,8 (30)	1,1 (30)	[Говоров И. Н. и др., 1970 г.]
	»	2,3 (10)	1,2 (18)	[Левашов Г. Б. и др., 1971 г.]
Биотит	Северный Кавказ	18,0	1,0	[Студенникова З. В., 1960 г.]
	Дальний Восток	10,0 (83)	1,8 (76)	[Говоров И. Н. и др., 1970 г.]
	»	12,0 (24)	3,1 (76)	[Левашов Г. Б. и др., 1971 г.]

минерализации. Поэтому нередко можно было встретить утверждение вроде того, что «скарны являются только вмещающей средой; позднее на них была наложена минерализация олова и сопутствующих минералов», что «минеральный состав рудных тел не зависит от состава вмещающих пород» и т. д.

В последние десятилетия, как уже отмечалось выше, произошла глубокая эволюция в представлениях об источниках рудного вещества. И у нас, и за рубежом появились исследования, по-новому освещающие эти источники, по-новому отвечающие на вопрос, откуда берется рудное вещество вольфрамоносных минеральных тел.

Так, К. В. Краускопф [1970, с. 15], анализируя распределение рудных элементов в горных породах, отвечает на этот вопрос следующим образом: «Концентрация «рудных» металлов в обычных горных породах очень невелика. В то же время размеры тел изверженных пород бывают столь огромными, что достаточно даже незначительного извлечения какого-либо металла из относительно небольшого объема интрузива, чтобы возникло крупное рудное месторождение (разрядка моя. — В. Б.).»

Краускопф приводит при этом любопытные расчеты. Месторождение Cu, Pb или Zn с запасами 1 млн. т металла может образоваться при извлечении 3 г/т рассеянного металла из 100 км³ гранита, содержащего, как известно, в среднем от 10 до 70 г/т этих металлов. Месторождение W или Mo с запасами 10 тыс. т металла может образоваться при извлечении из этого же объема гранита 0,03 г/т этих металлов, т. е. одной пятидесятой их среднего содержания в гранитах. «Таким образом, гипотеза заимствования металлов рудных месторождений из изверженных пород не противоречит современным данным о распространенности рассеянных элементов», — заключает Краускопф. Многочисленные исследования последних лет подтверждают это заключение.

Так, В. М. Попов [1973 г.], анализируя природу месторождений Sn и W СССР и зарубежных стран, пришел к выводу, что осадочные породы, несущие сингенетическую минерализацию, могут явиться источником W, Sn и других металлов в рудоносных интрузиях и связанных с ними рудопроявлениях. Р. Холл [Holl R. et al., 1972 г.] пришел к заключению, что шеелитовые месторождения в Восточных Альпах, приуроченные к определенным горизонтам нижнепалеозойских отложений, характеризуются синседиментационным отложением рудного вещества, которое в процессе диагенеза перекристаллизовывалось и перераспределялось вдоль микрослоев.

Н. П. Юшкин и М. Ф. Фишман [1972 г.] также пришли к заключению, что в полях метасоматического преобразования древних гранитов Урала происходило извлечение W и других

рудных элементов и переотложение их в зонах обновленных тектонических деформаций.

У. Фриш [1975 г.] для знаменитых рейнитовых месторождений Северной Руанды установил, что вольфрамовое оруденение связано и с жилами, и с вмещающими протерозойскими графитовыми сланцами, содержащими прослои песчаников и глинисто-кремнистых конкреций. При этом если возле жил вмещающие породы содержат до 0,01 % W, то кремнисто-глинистые конкрекции содержат его до 0,02 %, т. е. в 2 раза больше.

Несколько ранее А. Ридман [Reedman A. I., 1973 г.] заметил, что вольфрамовое оруденение Северной Руанды и Юго-Западной Уганды связано с одним из горизонтов метаосадочных графитизированных сланцев, содержащих W до 28 г/т. История этого W включает сингенетичное накопление вместе с углистым веществом, метаморфогенное перераспределение в кварц-шеелитовых прожилках и замещение шеелита ферберитом, ферритунгститом и антоинитом.

Недавно исследованное Ктибердинское вольфрамовое рудопроявление на северном склоне Главного Кавказского хребта [Родзянко Н. Г. и др., 1975 г.] представляет собой серии мощных метасоматически измененных зон протерозойских амфиболитов. Оруденение предшествующие исследователи связывают здесь с эволюцией глубинного гранитоидного очага. Однако, по мнению автора, не исключено, что источником W явились протерозойские толщи. На это указывает резкая обогащенность W жил и прожилков, когда они секут амфиболиты.

Аналогичные наблюдения сделаны П. Скааруп [Skaarup P., 1974 г.] для одного из районов Северной Норвегии. Здесь шеелитовое оруденение фиксируется в роговообманково-биотитовых гнейсах, образовавшихся за счет вулканогенно-осадочных пород. Отсутствие прямой связи с близлежащими гранитоидами массива Биндаль дало основание автору признать для этой вольфрамовой минерализации стратиформную природу. А. Соарес [Soares A., 1971 г.] нашел, что вольфрамовая минерализация района Валпасуш-Виларан-делу-Сонин (Португалия) возникла в результате ремобилизации ордовик-силурийских отложений в герцинское время.

Для Восточного Забайкалья исследования А. М. Гребенникова и Б. А. Гайворонского [1971 г.] показали, что гранитоиды, несущие вольфрамовое оруденение, размещаются и в древних протерозойских, палеозойских и мезозойских осадочных толщах. Около 80 % всего Sn и W региона сосредоточено в юрских поднятиях [Мейтув Г. М. и др., 1972 г.]. Вместе с этим У. А. Корчагин и В. В. Сагло [1976 г.] отмечают, что в Забайкалье известны месторождения и рудопроявления W, которые не обнаруживают ни пространственной, ни генетической связи с магматизмом. Минерализация здесь формировалась, возможно, сингенетично с осадками толщи, и в процессе последующего

метаморфизма пород происходили перераспределение и концентрация W. Таково, по мнению авторов, Барун-Шивеинское месторождение. Л. В. Мушенко и В. М. Петров [1971 г.] на примере позднемеловой интрузивной серии Приморья, представленной разнообразными гранитами и гранодиоритами, заметили, что постмагматические процессы, проявившиеся в этих породах, вызвали мобилизацию W, Sn и других элементов и их отложение в виде многочисленных и маломощных рудных тел в конечные этапы метасоматического преобразования. К. Миллер и др. [Miller C. K., Graves M. C., Lentilli M., 1976 г.], изучая в Канаде кварц-вольфрамитовые жилы с шеелитом и кварц-карбонатные жилы с шеелитом, ранее связываемые с гранитными интрузиями, показали, что последние образовались раньше девонских гранитов, что образование их обусловлено отложением минералов из поровых растворов в период регионального метаморфизма пород, что, наконец, источником W и других металлов явились окружающие первично осадочные толщи.

Итак, при оценке потенциальной вольфрамоносности гранитоидных интрузий и связанных с ними вольфрамитовых и шеелитовых рудопроявлений в настоящее время могут быть использованы следующие минералого-геохимические критерии.

1. Вольфрамоносные гранитоиды в среднем, как правило, характеризуются более высоким, чем кларковое, содержанием W.

2. Породообразующие минералы вольфрамоносных интрузий, не затронутые постмагматическими процессами, по сравнению с такими же минералами нерудоносных интрузий обогащены W: плагиоклаз — в 1,5 калиевый полевой шпат — в 1,5—2, роговая обманка — в 2—2,5, биотит — в 4—5 раз.

3. Зоны околожильных изменений вольфрамитовых месторождений характеризуются закономерными изменениями состава и свойств слагающих их минералов.

4. Состав вновь образованных в этих зонах минералов: светлых слюд, микроклина, альбита, хлорита, апатита, флюорита, кальцита, вольфрамита, шеелита, сульфидов — теснейшим образом связан с составом исходных (грейзенизируемых) пород и воздействующих на них растворов.

5. Процесс околожильной грейзенизации сопровождается высвобождением, перераспределением и выносом в жильные трещины минерального вещества. Кривые, характеризующие содержание составляющих его компонентов в несегрегированных возле жил грейзенах, могут служить поисковым и оценочным признаком минерализации жильно-грейзеновых рудопроявлений.

ГЕОХИМИЯ ЛИТОГЕНЕЗА

Каждая порода соответствует определенным условиям образования, причем ее особенности представляют собой приспособления к различным условиям и процессам, которые существовали в определенных времена и в определенных местах.

У. Х. Твенхофел, 1936

Почти $\frac{3}{4}$ поверхности Земли покрыты чехлом осадочных пород. В разных местах они имеют разную мощность. В целом же составляют около 10 % массы земной коры. Осадочные породы с точки зрения геохимии заключают в себе огромный научный и практический интерес. Научный интерес состоит в том, что осадкообразование сопровождается такой степенью дезинтеграции и обособления минерального вещества (твердого, жидкого, газообразного), какого не достигается ни в одной из геосфер Земли. Практическое значение осадочных горных пород заключается в том, что с ними связано почти 75 % всех полезных ископаемых, используемых в наше время. Таковы месторождения Fe, Mn, Al (бокситы), Ni, P, Au, Pt, касситерита, рутила, монацита, циркона, ильменита, алмазов, бурых и каменных углей, горючих сланцев, нефти и газа, строительных материалов, цемента, гипса, каменной соли и многих других ископаемых.

Совокупность природных процессов, вызывающих образование осадочных горных пород и их последующее изменение, называется *литогенезом*. Осадкообразование как своеобразный геологический цикл начинается тесно взаимосвязанными процессами физического и химического разрушения материнских пород и большим или меньшим по протяженности пути переносом продуктов этого разрушения к месту захоронения. Эту стадию литогенеза принято называть *гипергенезом*. Гипергенез в свою очередь завершается *седиментогенезом* — осаждением продуктов физического и химического выветривания в водоемах. В процессе физико-химического выравнивания системы вода — осадок последний постепенно превращается в осадочную породу. Этот процесс получил название *диагенеза*. Литогенез на этом, как правило, не заканчивается. Погружение осадочной породы и дальнейшее изменение ее под влиянием увеличивающихся температуры и давления в условиях воздействия растворов и газов называются *катагенезом*. Катагенез в свою очередь в условиях дальнейшего погружения породы сменяется *метагенезом*, или метаморфизмом. Таким образом, цикл литогенеза — процесса образования осадочной породы включает: гипергенез, седимен-

тогенез, диагенез, катагенез и метакгенез (метаморфизм). Главными факторами литогенеза являются тектонические движения земной коры, устойчивость пород к процессам выветривания, роль живого вещества и климата.

На всех стадиях литогенеза происходят интенсивное химическое изменение исходной породы и продуктов ее преобразования и перераспределение составляющих эти продукты элементов. Уже диагенез, указывал Н. М. Страхов, представляет собой процесс физико-химического выравнивания исходного неравновесного осадка, резко обводненного и богатого живым и мертвым биогенным веществом. При этом организмы (бактерии) поглощают свободный кислород иловой воды, вследствие чего окислы Fe_2O_3 , MnO_2 , V_2O_5 , SO_4 и другие редуцируют. Среда из окислительной превращается в восстановительную. Находящиеся в осадке твердые биогенные фазы: SiO_2 , CaCO_3 , MgCO_3 , SrCO_3 и другие вещества — постепенно растворяются до полного насыщения омывающих их растворов. Одновременно между катионами, ранее адсорбированными глинистыми минералами, и катионами иловой воды происходит обмен. Органическое вещество, разлагаясь, частично переходит в газы (CO_2 , NH_3 , H_2S , N_2 , CH_4), в воднорастворимые соединения и в более устойчивые в данных условиях фазы осадка. В итоге количество сульфатов в водном растворе илов резко уменьшается, повышается его щелочность и обогащение окислами FeO , MnO , SiO_2 и органическим веществом. «Возникает геохимический мир,— пишет Н. М. Страхов,— резко отличный от геохимического мира наддонной воды».

Не менее сложными физико-химическими изменениями сопровождаются катагенез, литогенез и, как мы увидим ниже, метаморфизм.

Литология как наука об осадочных породах, их составе, строении, происхождении и закономерностях пространственного размещения в качестве самостоятельной отрасли геологии обособилась в начале XX в. Понятие же о литогенезе в науку ввел в 1893—1894 гг. немецкий геолог И. Вальтер (1860—1937).

Я. В. Самойлов (1870—1925) вскрыл важную роль живых организмов в образовании осадков современных морей, показав, что растения и животные и сами являются аккумуляторами тех или иных элементов. Самойлов был одним из первых ученых, показавших вслед за П. А. Земятченским необходимость изучения минералогии осадочных отложений.

В более позднее время выдающийся вклад в разработку литологии внесли американский геолог и палеонтолог У. Х. Твенхофел (1875—1957)*, советские ученые акад. А. Д. Архангель-

* Книга У. Х. Твенхофела «Учение об образовании осадков», в которой обобщено 2200 литературных источников, была переведена на русский язык и опубликована в 1936 г. Книга много лет использовалась как учебное пособие для университетов нашей страны.

ский (1879—1940) и его ученик акад. Н. М. Страхов, профессора Л. В. Пустовалов, М. С. Швецов, В. И. Попов, Н. Б. Васюкович и др.

Страхов глубокие исследования современного осадкообразования и древних осадочных пород — горючих сланцев, доломитов, галогенных отложений, железных руд строит на широком и современном понимании геохимии. Геохимические судьбы Fe, Mn, P, V, Cr, Ni и других элементов прослежены им на примере литогенеза в Черном и Каспийском морях, в оз. Балхаш и Аральском море.

Многочисленные и важные исследования в последнее десятилетие в области познания генезиса осадочных железных руд, кор выветривания как источника материала некоторых осадочных руд, минералогии и изотопного состава элементов конкреций выполнены акад. Ф. В. Чухровым [1973 г., 1974 г., 1975 г.]. Эволюция химического состава пород шитов и осадочного покрова платформ исследована чл.-кор. АН СССР А. Б. Роновым и А. А. Мигдисовым [1970 г.]. Геохимия морских осадков освещена в работах К. К. Турекьяна [Turekian K. K., 1965 г.], Н. В. Логвиненко [1972 г.], К. А. Баранова [1960 г.] и многих других.

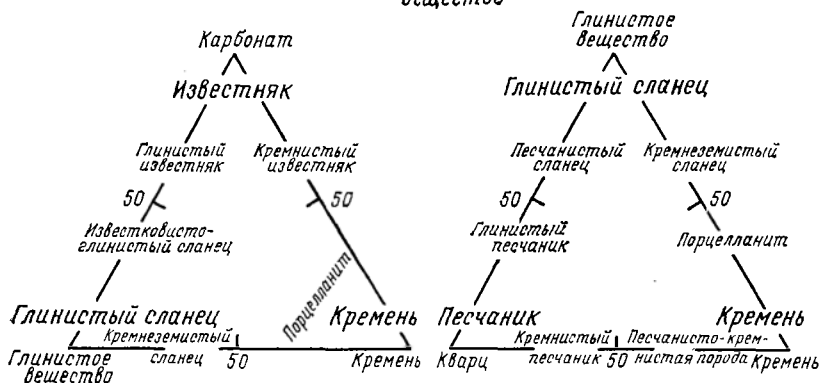
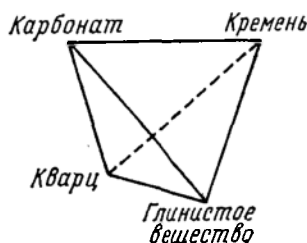
Книга проф. Н. В. Логвиненко «Петрография осадочных пород» [1974 г.] получила высокую оценку специалистов, а ее автору в 1976 г. была присуждена Государственная премия СССР.

Таким образом, литология, зародившись в недрах геологии, в настоящее время, широко используя минералого-геохимические методы исследования осадочного вещества, является одной из интенсивно развивающихся геохимических дисциплин.

МИНЕРАЛЬНЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Осадочная оболочка Земли, стратисфера, покрывает почти $\frac{3}{4}$ суши, выстилает дно Мирового океана и водоемов континентов. Мощность ее колеблется от 25 км в геосинклиналях до нуля на обнаженных древних щитах. Средняя мощность стратисферы примерно равна 4 км. Распространенность различных пород в стратисфере показана в табл. 18.1. Приведенные данные показывают, кроме всего прочего, как трудно оценить истинную распространенность даже основных типов пород осадочного чехла.

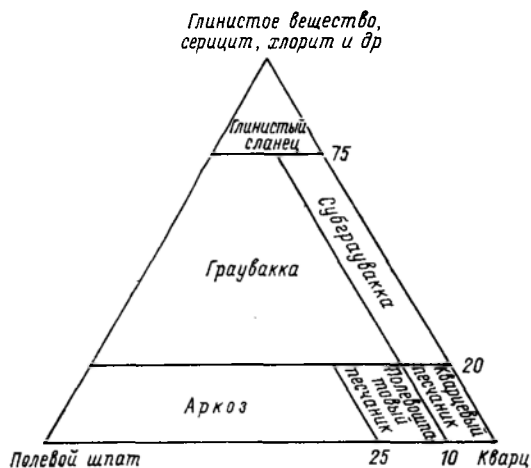
Если принять [Krumbein W. C., Sloss L. L., 1955 г.], что осадочные породы в основном состоят из глинистого вещества, кварцем, карбонатами и кремнями, то различные сочетания этих компонентов могут быть изображены на гранях тетраэдра, образованного ими (фиг. 18.1). В этом случае песчаники (фиг. 18.2) можно подразделить на кварцевые, полевошпатовые и ар-



18.1. Четыре грани главного классификационного тетраэдра осадочных пород (тетраэдр показан в центре) [Krumbein W. C., Sloss L. L., 1955 г.].

козовые, которые через граувакки и субграувакки переходят в существенно глинистые образования. Минеральный состав некоторых обломочных пород показан в табл. 18.2, их химический состав — в табл. 18.3. Минеральный и химический состав наиболее распространенных глинистых пород приведен в табл. 18.4 и 18.5.

Известняки также имеют сложный и многообразный генезис. Они могут возникнуть в результате механического осаж-



18.2. Классификация песчаников [Петтиджон Ф., 1961 г.].

дения, химического осаждения, органогенного образования и метасоматического замещения (например, кальцитов доломитами). Очень часто в составе известняков присутствует вещество разного происхождения. Это видно на примере соотношения компонентов в современных известковых осадках (табл. 18.6). Химический состав карбонатных пород приведен в табл. 18.7.

ТАБЛИЦА 18.1

Распространенность осадочных пород в стратифере

Породы	[Лис К., Мид В., 1915 г.]	[Кларк Ф., 1924 г.]	[Линдгрэн В., 1923 г.]	[Шухерт К., 1931 г.]	[Гроут Ф. Ф., 1932 г.]	[Холмс Р. С., 1932 г.]	[Кюннен Ф. Х., 1941 г.]	[Ронов А. Б. и др., 1976 г.]
Глинистые	82	80	77	44	46	70	56	46/38*
Песчаные	12	15	11,8	37	32	16	14	22/18
Карбонатные	6	5	5,9	19	21	14	29	22/21
Соли	—	—	5,8	—	—	—	—	2,8/0,3
Эффузивы	—	—	—	—	—	—	—	4,5—21

* В числителе — платформы, в знаменателе — геосинклинали.

ТАБЛИЦА 18.2
Минеральный состав некоторых обломочных пород, масс. %

Порода	Кварц	Полевые шпаты	Слюда и хлорит	Глинистые минералы	Халцедон и опал	Карбонаты	Оксиды и гидроксиды железа	Глауконит	Обломки горных пород	Органическое вещество	Прочие минералы	Возраст
Песок кварцевый, Люберец	99,00	0,50	0,30	—	—	—	—	—	—	—	0,20	10^3
Песок глауконитово-кварцевый, г. Змиев, Харьковской обл.	62,16	16,27	0,02	—	—	—	—	20,26	—	—	1,29	10^3
Песок глауконитовый, с. Лопатино, Московской обл.	38,00	—	2,00	10,00	—	—	—	50,00	—	—	—	10^3
Песчаник кварцевый, Донбасс	85,15	1,69	—	—	—	—	0,57	—	12,49	—	0,10	10^3
Песчаник полевошпатово-кварцевый, Донбасс	65,92	19,03	10,00	Следы	—	—	1,00	—	3,70	—	0,35	10^3
Песчаник аркозовый, Донбасс	53,05	27,13	10,17	»	—	2,00	1,80	—	0,50	—	0,35	10^3
Песчаник граувактовый, Донбасс	39,20	5,18	10,83	—	—	0,76	1,50	—	42,52	—	0,97	10^3
Песчаник глауконитовый, г. Глинск, Львовской обл.	До 10,0	—	—	—	—	—	—	<90,0	—	—	—	T
Алевролит полевошпатово-кварцевый, Донбасс	58,38	8,00	19,35	1,87	—	6,37	2,34	—	—	3,20	1,49	10^3
Алевролит аркозовый, Апшеронский полуостров	35,00	60,50	—	4,50	—	—	—	—	—	—	0,80	10^3
Лесс, г. Новгород-Северский	70,00	11,00	3,00	6,00	—	6,00	—	—	—	—	4,00	Q
Глинистый кварцево-глауконитовый алевроит, с. Игнатово, Московской обл. [Лазаренко Е. К., 1958 г.]	25,00	—	2,00	37,00	—	—	—	35,00	—	—	1,00	10^3

ТАБЛИЦА 18.3
Химический состав некоторых обломочных пород [по Логвиненко Н. В., 1967 г.], масс. %

Порода	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ппп	Растворимая часть	Возраст
Песок кварцевый, Любечек	98,50—99,50	0,01—0,06	0,03—0,24	0,02—0,10	—	0,02—0,15	0,02—0,1	0,08—0,124	—	—	—	J ₃
Песок глауконитово-кварцевый, г. Змиев, Харьковской обл.	82,64	—	6,03	4,57	—	0,80	0,85	0,95	2,36	6,55	—	P ₃
Песок глауконитовый, с. Лопатина, Московский обл.	48,76	—	20,16	10,87	1,82	0,38	2,09	7,93	7,58	5,67	1,24—P ₂ O ₅	J ₃
Песчаник кварцевый, Донбасс	93,04	—	3,08	0,82	—	0,36	0,52	—	—	0,90	—	C ₂
Песчаник полевошпатово-кварцевый, Донбасс	81,80	Следы	8,60	1,83	—	0,95	0,75	1,58	1,57	2,90	—	C ₂
Песчаник аркозовый, Донбасс	73,81	0,10	14,07	2,85	—	0,98	0,83	2,38	1,57	3,37	—	C ₂
Песчаник граувакковый, Вестфалия [Розенбуш К., 1932 г.]	75,73	—	5,57	—	—	0,16	—	0,30	0,47	0,32	9,40—CaCO ₃ 2,50—MnCO ₃ 6,00—FeCO ₃	C ₂
Глауконитовый песчаник, с. Глинск, Львовской обл., [Лазаренко Е. К. 1958 г.]	44,97	—	9,11	16,40	0,98	5,61	3,32	7,12	6,83	7,55	17,90 4,47—P ₂ O ₅	
Алеврит полевошпатово-кварцевый, Донбасс	63,47	—	11,53	2,69	2,83	6,15	1,26	2,99	—	9,09	—	
Лёсс, г. Новгород-Северский	78,16	—	7,43	2,40	—	3,91	1,03	2,21	—	4,86	—	Q
Лёссовидный суглинок, Вольская обл.	72,17	0,68	8,44	2,83	—	5,40	1,65	1,67	—	7,16	—	Q

[illegible]

Химический состав наиболее распространенных глинистых пород [Логвиненко Н. В., 1967 г.], масс. %

Порода	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	SO ₃
Аргиллит, С ₂ , Донбасс	52,96	0,46	23,18	5,74	—	1,47	1,84	0,27	2,90	3,52	7,14	—
Глина каолинистая, Новоселицкое месторождение, УССР (с гидраргиллитом)	32,34	—	47,55	0,67	—	—	—	—	—	19,30	—	—
Глина гидрослюдистая, Часов Яр	52,62	1,00	29,48	1,14	—	0,55	0,46	0,42	2,87	3,12	8,43	0,20
Глина гидрослюдистая, Косулино, Урал [Петров В. П., 1947 г.]	47,80	0,44	35,20	1,40	—	0,26	0,72	0,10	3,66	0,44	10,28	—
Глина каолинистая, первичный каолин, Урал, Полегаево	69,88	0,33	20,12	1,02	—	0,50	0,56	0,02	1,20	0,36	6,48	—
Глина каолинистая, вторичный каолин, Кыштым [Петров В. П., 1947 г.]	55,78	0,55	29,27	1,65	—	0,34	1,20	0,37	1,10	1,10	10,98 (ппп)	0,47
Глина монтмориллонитовая, Аскана, Грузия	53,50	0,15	25,12	3,96	—	2,16	5,22	2,16	0,83	7,26	—	—
Глина полиминеральная, Майкоп, Кавказ	53,23	0,84	20,29	4,29	—	1,03	1,66	1,26	2,23	6,20	8,09	0,93
Юрские глауконитовые глины, с. Игнатово, Моск. обл.	48,27	0,16	17,19	10,82	2,00	0,69	3,18	0,30	5,48	9,80	—	—

ТАБЛИЦА 18.6

Соотношение компонентов в современных известковых осадках
[Хуан У. Т., 1965 г.], масс. %

Компонент	Флорида, 50 обр.	Багамская банка, 24 обр.
Организмы:		
известковые водоросли	25,1	18,0
моллюски	17,5	12,2
фораминиферы	9,0	17,3
кораллы	9,3	8,2
спиккулы (суммарно)	4,3	2,1
отпечатки ходов червей	1,4	3,0
ракообразные	1,4	0,7
мшанки	0,4	Следы
Прочие:		
алеврит	13,9	11,7
глинистое вещество (с иглами арагонита)	7,8	14,8
зерна минералов (преимущественно кварца)	3,9	0,5
CaCO ₃ (неопределимые формы)	5,3	6,0
оолиты	0,4	1,6
комочки (фекальные?)	Следы	3,8
агрегаты	—	0,8
Сумма	99,7	100,7

В заключение характеристики состава осадочных пород назовем эвапориты — соли, образующиеся на дне замкнутых водоемов при их усыхании. Наиболее обычные эвапориты — это гипс, ангидрит, каменная соль, полиагалит, глауберова соль, сильвин, бораты.

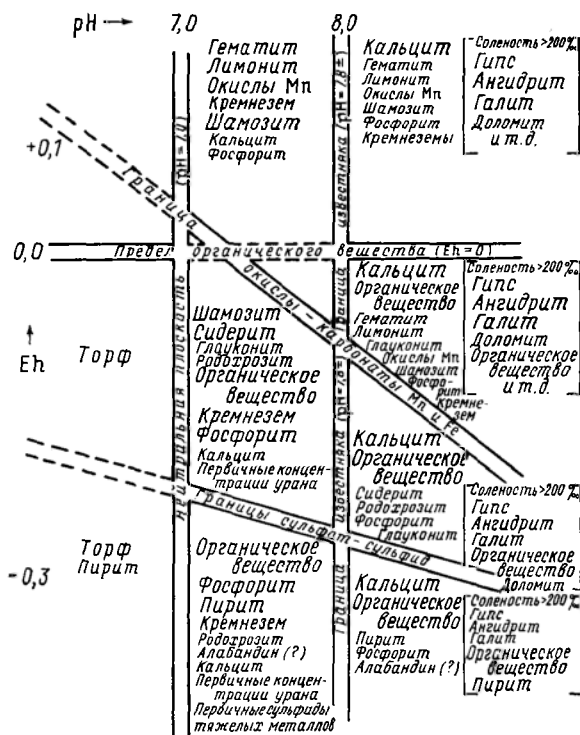
ФАКТОРЫ ГИПЕРГЕНЕЗА И СЕДИМЕНТАЦИИ

Осадкообразование (седиментогенез) сопровождается все стадии *гипергенеза* * — процессов, происходящих в наружных частях Земли и захватывающих атмосферу, гидросферу и верхние слои литосферы. Основными факторами гипергенеза являются факторы среды, в которой он проявляется, — температура, давление, концентрация водородных ионов, кислородный потенциал, жизнедеятельность организмов. По существу это параметры биосферы. В результате гипергенеза минералы и горные породы, образовавшиеся в условиях, отличных от зоны гипергенеза, разрушаются и переходят в соединения или образования, в условиях биосферы устойчивые. Переход пород и минералов из состояния неустойчивого в устойчивое и называется *выветриванием*.

* Гипергенез, по А. Е. Ферсману, — поверхностные изменения пород и минералов в коре выветривания в биосфере.

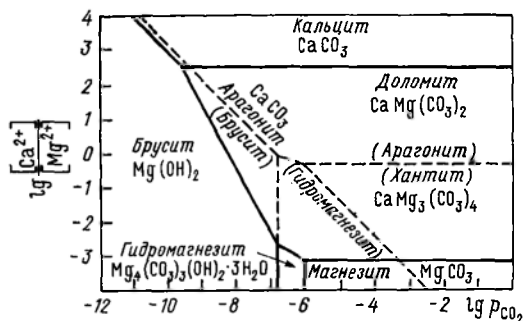
ТАБЛИЦА 18.7
Химический состав карбонатных пород [Логвиненко Н. В., 1967 г.], масс. %

Порода	CaO	MgO	CO ₂	Нераствори- мый остаток	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O + Na ₂ O	Пип	Примечание
Известняк обломочный, М ₅ , Лисичанск, Донбасс, С ₂	53,65	1,65	43,01	0,88	—	0,26	0,20	0,05	—	—	—	—
Известняк фораминифе- ровый, М ₁ , Б. Калитва, Донбасс, С ₂	46,33	0,46	39,83	2,51	5,89	2,27	4,30	—	0,57	—	—	—
Известняк оолитовый, D ₇ , Донбасс, С ₂	52,25	0,86	—	3,49	—	0,39	0,85	0,08	—	—	41,58	—
Доломитовый известняк, Марьевка, Донбасс, С ₂	27,58	15,02	38,23	13,08	7,63	4,46	4,01	0,05	0,13	—	—	—
Доломит водорослевый, Бахмутская котловина, Р	30,64	20,13	—	—	1,06	0,53	0,06 (+0,96 FeO)	—	0,15	0,19	45,62	Мп — 0,82, Cl — 0,07
Доломит оолитовый, Бахмутская котловина, Р	28,00	18,70	—	—	7,16	1,67	0,47 (+0,66 FeO)	—	Следы	0,13	42,78	Мп — 0,67, Cl — 0,08
Белый пишущий мел, Белгород, С ₂	55,5	0,2	—	—	0,7	0,2	0,1	—	—	—	42,6	—
Мергель, Новороссийск	39,32	0,75	—	—	21,32	4,14	1,64	—	0,75	—	32,62	—



18.3. Конечные ассоциации в химических осадках и характерные для них условия среды в зависимости от Eh и pH .

Ассоциации в прямых скобках относятся к растворам повышенной солености. Под шамозитом подразумеваются осадочные силикаты железа.

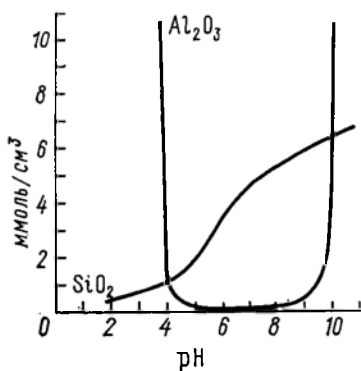


18.4. Соотношения между карбонатами кальция и магния при 25 °C и общем давлении 1 ат.

Выветривание принято делить на механическое, химическое и биогенное. Однако в условиях биосферы все они, конечно, взаимосвязаны и, по-видимому, в изолированном виде проявляются редко. Выветривание предшествует образованию всех осадочных пород и сопровождает образование вулканогенно-осадочных толщ. Процессам выветривания пород свойственна довольно высокая скорость. Они происходят не только на суше, но и на дне морей и океанов. Подводное выветривание осадков получило название гальмиролиза.

Всякая порода и всякий минерал, образовавшиеся вне биосферы, будут в ней неустойчивы и потому должны подвергнуться выветриванию. Последнее начинается с химического изменения, вызываемого действием атмосферной, пленочной, капиллярной или иной воды. Она всегда насыщена атмосферными газами, углекислотой, кислородом и азотом и представляет собой химически активную среду. Воздействие этой среды резко возрастает за счет еще более активной деятельности многообразнейших микроорганизмов, вместе с растворами проникающих в поры, каверны, микротрещины и межзерновые пространства и по сути дела охватывающих своей жизнедеятельностью всю толщу твердых пород биосферы. По-видимому, все многообразие процессов «химического» выветривания — окисления, гидратации, карбонатизации — по существу является, таким образом, процессами биохимическими.

Химическое (биохимическое) выветривание уменьшает прочность породы, и она становится доступной процессам механической дезинтеграции. Температурный градиент при смене дня и ночи, морозное сезонное выветривание и абразивное золовое или водное выветривание при трении частичек распадающейся породы друг о друга, — все это обнажает новые и новые поверхности для химического воздействия активных растворов, для проявления новых биогенных процессов, способствует дальнейшей дезинтеграции вещества. В итоге все неустойчивые минералы материнской породы изменяются, распадаются и превращаются в новые стабильные в данных условиях образования (фиг. 18.3). Соотношение карбонатов кальция и магния при этом представлено на фиг. 18.4. Минералы устойчивые, трудно поддающиеся изменениям (кварц, циркон, рутил, ильменит, касситерит, апатит, сфен и др.), накапливаются, давая начало россыпям.



18.5. Влияние pH среды на растворимость кремнезема и глинозема [Correns C. W., 1949 г.].

Реликтовые минералы материнских пород в осадочных породах

Кварцевые песчаники и кварциты	Аркозы, граувакки, полимиктовые песчаники	Глинистые и алевролит- песчаные породы	Карбонатные породы и эвапориты
Кварц*	Кварц*	Кварц*	Кварц*
Корунд	Гематит	Гематит	Барит*
Гематит	Ильменит	Рutil	Целестин*
Ильменит	Рutil	Циркон	Ангидрит*
Рutil	Магнетит	Апатит	Магнезит*
Анаказ	Титаномagnetит	Пирит*	Сидерит*
Брукит	Циркон	Марказит*	Доломит*
Шпинель	Гранаты	Пиролозит*	Стронцианит*
Хромит	Дистен	Лимонит*	Лимонит*
Магнетит	Ставролит	Барит*	Гематит*
Циркон	Сфен	Сидерит*	Пирит*
Альмандин	Цоизит	Родохрозит*	
Андалузит	Эпидот	Малахит*	
Дистен	Ортит		
Ставролит	Пироксены		
Эпидот	Актинолит		
Актинолит	Роговая обманка		
Турмалин	Биотит		
Монацит	Хлориты*		
	Хлоритонд		
	Монацит		
	Апатит		
	Барит*		
	Доломит*		

* Минералы, которые могут также являться в этих породах новообразованиями.

Общая последовательность возрастания устойчивости минералов, проявляющаяся при процессах выветривания, совпадает с кристаллизационной последовательностью в ряду Боуэна. В виде остаточных (реликтовых) минералов бывших материнских пород в осадочных породах встречается несколько десятков минералов (табл. 18.8).

В процессе выветривания минералов происходит обширное перераспределение составляющего их вещества: одни компоненты выносятся, другие накапливаются. В общих чертах подвижность их уменьшается в такой последовательности: Cl, S, Ca, Na, K, Mg, Fe²⁺, Mn²⁺, Si, Fe³⁺, Mn⁴⁺, Al, Ti. Однако в конкретных условиях она может весьма заметно отличаться от указанной, целиком определяясь химическим составом и кислотностью — щелочностью среды, значением ионного потенциала и другими физико-химическими параметрами. Так, например, в зависимости от pH среды растворимость важнейших породообразующих окислов SiO₂ и Al₂O₃ резко изменяется (фиг. 18.5). Из рисунка следует, что при pH > 10 эти окислы относительно растворимы и могут переноситься в растворах. При pH ≈ 8 среда

ТАБЛИЦА 18.9

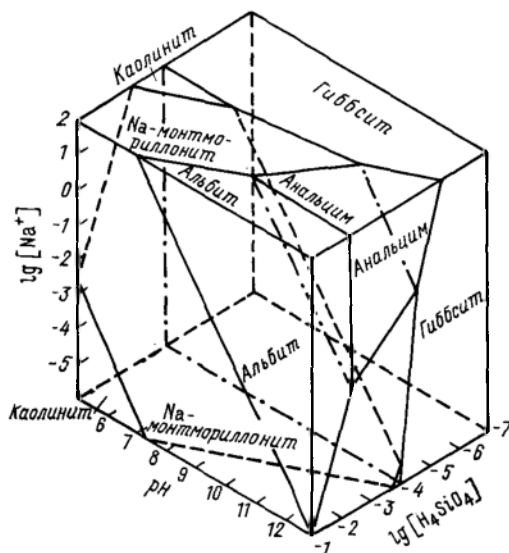
Относительная устойчивость важнейших породообразующих
и аксессуарных минералов при процессах выветривания

Быстро изменяются	Медленно изменяются	Устойчивы
Фельдшпатоиды	Светлые слюды	Пироп
Оливин	Хлориты	Альмандин
Основные плагиоклазы	Актинолит	Титаномагнетит
Ромбические пироксены	Диопсид	Ильменит
	Эпидот	Турмалин
Скаполит	Са-гранаты	Топаз
Авгит	Ортит	Монацит
Щелочные амфиболы	Везувиан	Анатаз
	Вольфрамит	Рутил
Биотит	Шеелит	Брукит
Пирротин	Корунд	Циркон
Пирит	Магнетит	Шпинель
Сфалерит	Гематит	Золото
Халькопирит	Кианит	Платина
	Андалузит	Алмаз
	Силлиманит	
	Апатит	

становится в 100 раз более кислой, растворимость SiO_2 заметно снижается, а Al_2O_3 становится практически нерастворимым. В это время, по-видимому, и происходит выпадение гидратов окиси алюминия, вместе с другими компонентами (SiO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) образующих породу — боксит. При дальнейшем повышении кислотности раствора и SiO_2 становится нерастворимым, а Al_2O_3 сохраняет высокую растворимость. Итак, при $\text{pH} < 4$ глинозем выносятся, а кремнезем осаждается, в интервале $\text{pH} = 4 \div 10$ кремнезем растворяется, а глинозем выпадает; при $\text{pH} > 10$ глинозем и кремнезем могут свободно переноситься в растворах.

Относительная устойчивость важнейших породообразующих и аксессуарных минералов при процессах выветривания показана в табл. 18.9. Продукты изменения полевых шпатов и условия их образования иллюстрирует фиг. 18.6.

Физико-химические факторы выветривания и осадкообразования подробно и в ряде случаев исчерпывающе описаны в широко известных трудах Р. М. Гаррелса и Г. Л. Крайста [1968 г.], К. Краускопфа [Krauskopf K., 1967 г.], Б. Мейсона [Mason B., 1966 г.], В. В. Щербины [1972 г.], А. И. Тугаринова [1973 г.], А. И. Перельмана [1979 г.] и многих других. Отсылая читателя, интересующегося этими вопросами, к названным авторам, мы ограничимся здесь кратким изложением роли живого вещества в процессах выветривания, литогенеза и почвообразования, где эта роль особенно отчетливо прослежена.



18.6. Устойчивые соотношения некоторых фаз
в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C
и 1 ат.

БАКТЕРИИ КАК ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ФАКТОР ВЫВЕТРИВАНИЯ И ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ

Миграция химических элементов при процессах выветривания и осадкообразования, как это стало вполне очевидным после фундаментальных работ в области биогеохимии В. И. Вернадского, Я. В. Самойлова, А. П. Виноградова, В. О. Таусона, В. В. Ковальского и других биогеохимиков, не может быть понята без учета влияния жизнедеятельности организмов. При этом если многие органические породы — известняки, сложенные раковинами фораминифер, кораллов, мшанок, брахиопод, моллюсков, водорослей, или кремнистые породы, состоящие из опаловых скелетов диатомовых водорослей, спикул кремневых губок, кремневых скелетов радиолярий, или фосфатные породы, сложенные раковинами брахиопод-обоид, скоплениями скелетов позвоночных и тому подобными образованиями, — в силу их очевидного происхождения сомнений в их биогенном генезисе не вызывают, то многие другие осадочные образования, особенно те, которые возникают в результате жизнедеятельности бактерий, и в настоящее время не всегда в полной мере оцениваются. Мы считаем поэтому полезным рассказать о той роли в разрушении и образовании горных пород, которая принадлежит бактериям.

Вот как ярко и убедительно эта роль описана В. О. Таусоном [1947, 1948 г.]. Самый простой подсчет показывает, пишет

он, что если микробы съедят 1 г крахмала или клетчатки, в большом количестве входящей в состав растения, превратив при этом 0,25 г в вещества своего тела и разложив остальное до конца, то углекислоты получится столько, сколько надо для растворения 2,5 г известняка. Это значит, что при разложении микробами 1 т органического вещества может раствориться 1,5 т известковой породы, т. е. целый кубический метр!

При этом многие сапрофитные микроорганизмы (бактерии и особенно плесневые грибы) разлагают различные вещества, в частности сахара, крахмал, клетчатку и подобные им соединения, не до конца. Наряду с углекислотой они образуют различные органические кислоты, как, например, уксусную, щавелевую, молочную, лимонную, иногда в довольно больших количествах. Органические кислоты — это второе орудие, при помощи которого микробы разрушают горные породы, главным образом известковые и подобные им, ибо на граниты и другие так называемые силикатные породы эти кислоты не действуют или действуют очень слабо. Третье орудие разрушения, которое имеется в распоряжении микробов, — это неорганические кислоты, главным образом азотная и серная.

В 1889 г. С. Н. Виноградский открыл автотрофные бактерии, которые живут и развиваются на неорганических субстратах. Питаются они углекислотой, а энергию, необходимую для построения клеток из углекислоты, получают: одни — от окисления аммиака в азотистую кислоту, другие — от окисления азотистой кислоты в азотную. Первых называют нитрозными, вторых — нитратными микроорганизмами. В природе они всегда встречаются вместе; благодаря их совместной работе получается впечатление, что аммиак прямо окисляется до азотной кислоты. Эти так называемые *нитрифицирующие бактерии* в большом количестве имеются во всех почвах: лесных, луговых, полевых (пахотных), степных, пустынных; немало их и в воде рек, озер, морей и океанов. В результате их многовековой работы получают целые залежи селитры — азотнокислого натрия или калия.

Серную кислоту образуют так называемые *серобактерии*. Серная кислота получается благодаря окислению этими микробами сероводорода, что производится в два приема. Сначала реакция идет так:

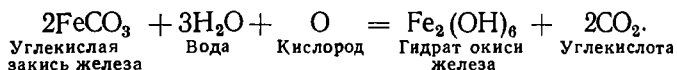


Потом сера окисляется до серной кислоты:



При этом выделяется много энергии, которая и используется автотрофными бактериями, для того чтобы строить органические вещества своего тела из углекислоты.

Но созидательная работа микробов, пишет В. О. Таусон, не ограничивается только сернистыми рудами. Бурый железняк, эта, пожалуй, самая важная и распространенная железная руда, также во многих случаях является результатом их деятельности. Нужную микробам для превращения углекислоты в вещества их тела энергию они получают от реакции окисления солей закиси железа в соли окиси:



При этой реакции выделяется очень мало энергии. Для того чтобы из 1,5 г углекислоты построить 1 г вещества своих клеток, железобактерии окисляют 464 г углекислой закиси железа, превращая ее в 428 г гидрата окиси. На 1 г вновь построенных клеток образуются более 400 г водной окиси железа!

Таусон [1947 г.] приводит и другие примеры созидательной деятельности микробов: «... Оказалось, что бесструктурные известняки образовались и образуются в результате деятельности микроорганизмов. Эти грандиозные сооружения, тысячеметровые толщи известковых пород, возводили и возводят многочисленные армии различных бактерий» и заключает: «Перечисленных факторов достаточно, чтобы с полной уверенностью сказать, что в давно минувшие эпохи, вплоть до самых отдаленных, древние микробы проявляли свою то разрушительную, то созидательную деятельность так же, как осуществляют ее и теперь их еще более многочисленные и разнообразные потомки» (разрядка моя.— В. Б.).

ГЕОХИМИЯ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ ЮЖНОГО УРАЛА *

Мы видели, что все горные породы и заключенные в них минеральные тела на земной поверхности, в зоне гипергенеза, подвергаются интенсивным процессам выветривания. В результате этих процессов — механической дезинтеграции, химического и биохимического выветривания — исходная порода превращается в сложный комплекс новообразованных минеральных продуктов, в той или иной мере наследующий исходный химический состав.

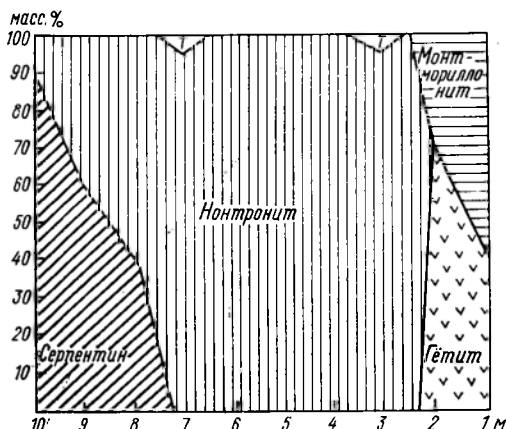
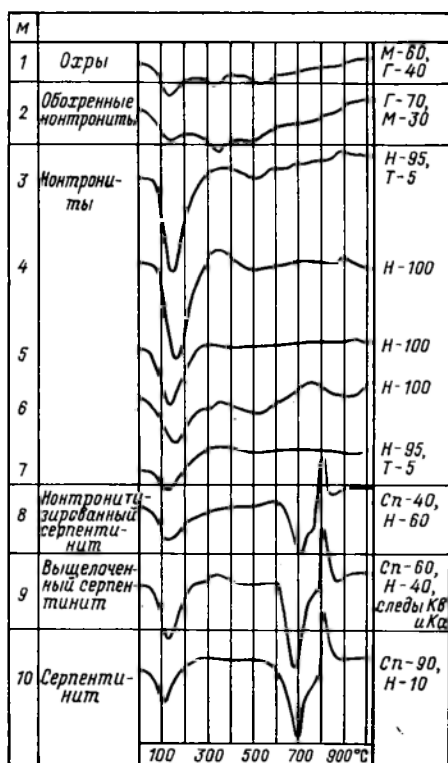
Среди таких комплексов в природе широко распространены *коры выветривания*, обычно представленные элювиальными продуктами преобразования материнской породы.

Коры выветривания нередко заключают в себе полезные ископаемые, образовавшиеся в процессе выветривания исходной породы. Они широко распространены на Урале, и именно здесь с ними связаны экономически важные месторождения бокситов, каолинов, силикатного никеля.

* В этом разделе использованы материалы А. Е. Тюленева.

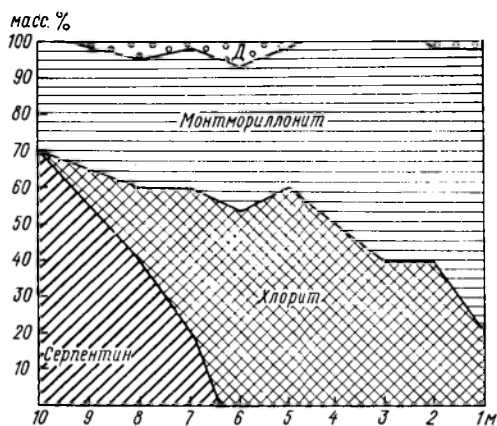
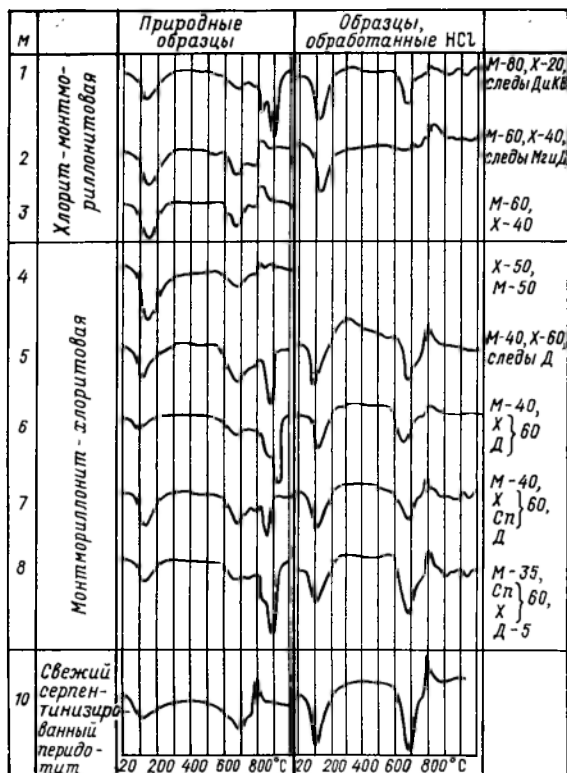
В Советском Союзе различают три наиболее мощных эпохи выветривания: докембрийскую, палеозойскую и мезокайнозойскую. Последняя наиболее полно изучена, а ее отложения широко распространены и довольно хорошо сохранились в отличие от выветрелых докембрийских и палеозойских пород, в последствии значительно измененных. Мезокайнозойская кора выветривания лучше всего представлена на Южном Урале. Коры выветривания на Южном Урале изучены и детально описаны И. И. Гинзбургом и др. [1938 г., 1946 г.], И. А. Рукавишниковой [1951], В. П. Петровым [1948 г., 1967 г.], К. К. Никитиным [1962 г.], А. Г. Черняховским [1963 г.], И. И. Эдельштейном [1968 г.], А. Е. Тюленевым [1971 г.]

Ниже дается описание кор выветривания и связанных с ними месторождений, приуроченных к восточному склону Урало-Тобольского водораздела. Здесь в пределах узкой полосы имеются возвышенности до 350 м, сложенные стойкими к выветриванию пачками допалеозойских и палеозойских метаморфических и интрузивных пород. На этих-то породах и развита древняя кора выветривания. Ее



18.7. Изменение минерального состава, масс. %, коры выветривания апоперидотитовых серпентинитов Джетыгаринского массива (восточного склона Южного Урала) с глубиной.

Сп — серпентин; Н — нонтронит; М — монтмориллонит; Г — гётит; Т — тальк; Кв — кварц; Ка — кальцит.



18.8. Изменение минерального состава коры выветривания, масс. %, серпентинизированных перидотитов Джетыгаринского массива.

Д — доломит; Х — хлорит; Мг — магнетит.

состав, как правило, зависит от состава исходных пород, детально изученных А. Е. Тюленевым.

Как известно, основными методами диагностики тонкодисперсных, обычно полиминеральных масс в корях выветривания являются термический анализ, рентгенофазовый анализ и иммерсия. Именно эти методы и были использованы при изучении кор выветривания Южного Урала.

Кора выветривания гипербазитов формируется по серпентинитам и перидотитам. В коре выветривания серпентинитов, мощность которой достигает порой 25 м, по минеральному составу (фиг. 18.7) выделяют снизу вверх шесть зон: свежие серпентиниты, выщелоченные серпентиниты, нонтронитизированные серпентиниты, нонтрониты, обохренные нонтрониты и охры. Изменения охватывают здесь и тяжелую, и легкую фракции. Судя по термическим кривым образцов этих зон, в них постепенно уменьшается содержание серпентина от 90 до 40 % вместе с этим увеличивается содержание замещающего его нонтронита (эндотермический эффект при 180 °С) и гётита (при 330 °С).

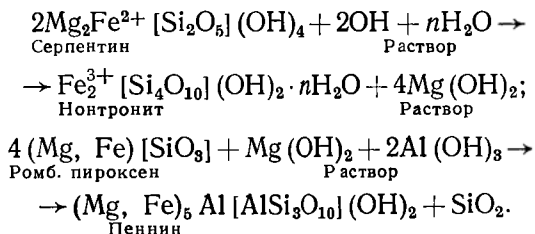
Выветрелые перидотиты (фиг. 18.8) представлены тремя зонами: зоной серпентинизированного перидотита, монтмориллонит-хлоритовой и хлорит-монтмориллонитовой.

С выветрелыми гипербазитами, особенно с зонами выщелоченных серпентинитов и нонтронитов, связаны никель-кобальтовые силикатные месторождения.

Для выветрелых серпентинитов снизу вверх характерно вначале увеличение содержания кремнезема с 42 до 53 %, а затем — уменьшение. В оврах оно не превышает 30 %. Примерно так же ведут себя Fe^{2+} и Са. Заметно ощущается вдоль профиля слабое накопление глинозема (от 5 до 9 %) и значительное — окисного железа (от 5 до 45 %). Mg практически нацело выносится (0,35—0,70 %). Na и K обнаруживают некоторую тенденцию к накоплению. Содержание Mn и Ni уменьшается в низах и верхах разреза и увеличивается в средней части.

По данным фазового анализа и баланса химических элементов механизм выветривания серпентинитов представляется следующим образом. В процессе химического выветривания в кислой обстановке ($\text{pH}=4\div5$) при высоком окислительном потенциале серпентин разлагается. Из серпентина первым выносится Mg. Вслед за Mg начинает мигрировать несколько менее подвижное Fe^{2+} , которое не выносится за пределы коры выветривания, как Mg, а накапливается в нижних зонах. При дальнейшем изменении серпентинитов и другие входящие в их состав минералы гидратируются, замещаясь глинистыми продуктами выветривания. В конечном счете серпентин превращается в нонтронит; ромбические пироксены, замещаясь пеннином, дают начало гематиту и лимониту; первичный магнетит также замещается гематитом.

Схематически эти превращения можно представить в виде реакций:



Механизм выветривания перидотитов можно представить следующим образом. В процессе химического выветривания в кислой обстановке ($\text{pH}=3\div4$) при высоком окислительно-восстановительном потенциале серпентин разлагается, переходя в монтмориллонит, пеннин — в лептохлориты, магнетит — в гематит, амфибол — в хлорит, замещающийся монтмориллонитом. В нижней зоне отмечаются новообразования вада и опала, а в самых низах разреза — доломита и магнезита.

Выветрелые перидотиты в отличие от выветрелых серпентинитов редко бывают обохрены. Поэтому и сопровождающие железо Ni, Co, Mn промышленных концентраций обычно не образуют.

В коре выветривания средних пород снизу вверх выделяется четыре зоны: хлорит-монтмориллонит-каолиновая, каолин-монтмориллонитовая, монтмориллонит-каолиновая и каолиновая (рис. 18.9).

В хлорит-монтмориллонит-каолиновой зоне выветрелых плагиопорфиров в тяжелой фракции много зерен амфибола, магнетита, ильменита. Выше по разрезу, включая монтмориллонит-каолиновую зону, они замещаются соответственно железистым хлоритом, лимонитом и лейкоксом. И лишь в верхних частях этой зоны отмечается широкое развитие гидроокислов марганца. В самой верхней каолиновой зоне тяжелые минералы представлены лишь лимонитом.

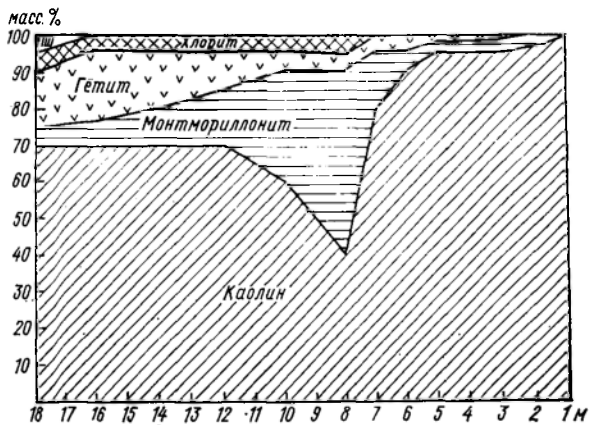
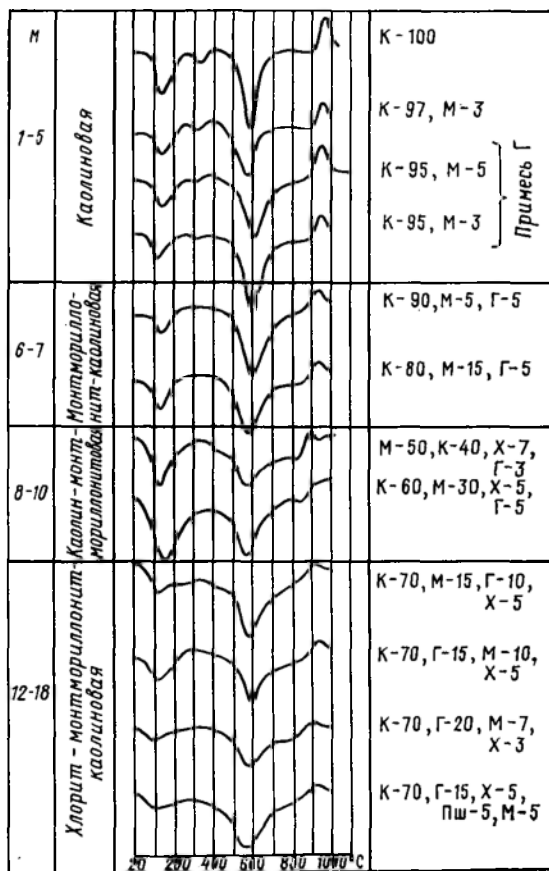
В составе, легкой фракции выветрелых плагиопорфиров снизу вверх фиксируется постепенное уменьшение содержания пеннина с параллельным увеличением содержания лептохлоритов. Уменьшается содержание плагиоклазов от 30 до 0 % и отмечается довольно стабильное содержание кварца — 15—20 %.

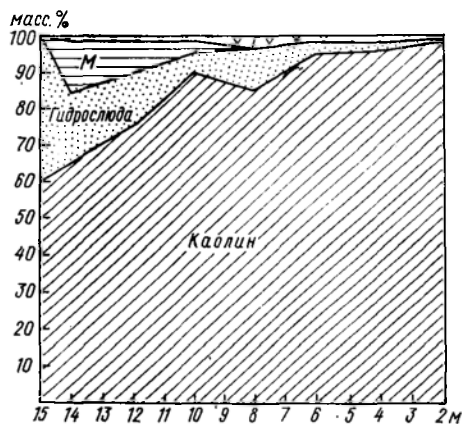
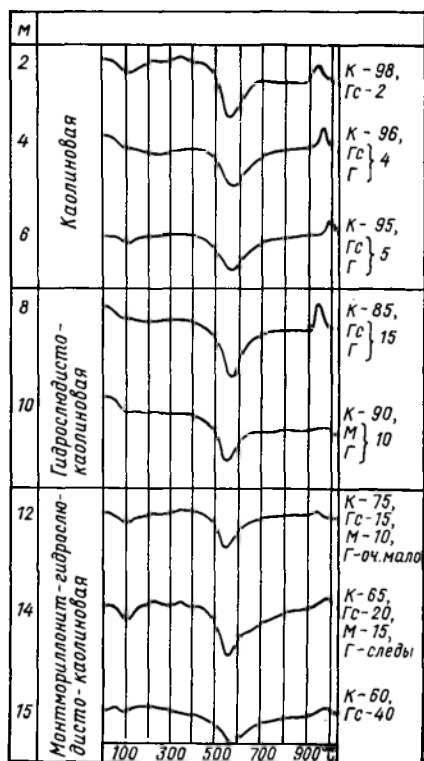
С корой выветривания плагиопорфиров связаны месторождения каолинов.

В коре выветривания плагиопорфиров наиболее интенсивно снизу вверх уменьшается содержание щелочей (Na и K), менее резко Ca, Fe^{2+} и SiO_2 ; Mg, Mn и Cr выщелачиваются в нижней части разреза, накапливаясь в верхней, а Ti и Ni, наоборот, накапливаются внизу. Значительно увеличивается снизу вверх содержание Fe^{3+} и очень слабо — Al.

18.9. Изменение минерального состава, масс. %, коры выветривания плагиопорфиров Джетыгаринского массива с глубиной.

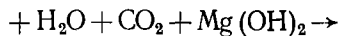
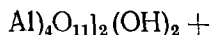
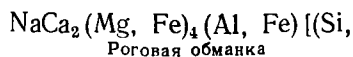
К — каолинит; Пш — полево-вой шпат.



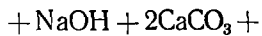


18.10. Изменение минерального состава, масс. %, коры выветривания гранитоидов Джетыгаринского массива с глубиной.
Гс — гидрослюда.

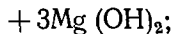
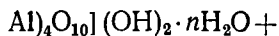
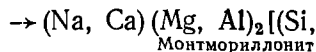
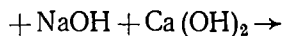
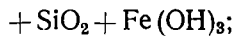
Механизм выветривания плагиопорфиров представляется следующим образом. В процессе химического выветривания в резко окислительной обстановке при $pH=4\div 5$ амфибол переходит в хлорит, а затем замещается монтмориллонитом и лимонитом; плагиоклазы серицитизируются и каолинизируются; гидрослюда и монтмориллонит переходят в каолин; магнетит сначала замещается гематитом, а затем — лимонитом; ильменит лейкоксенизируется, биотит преобразуется в гидрослюда. Схематически эти изменения можно представить следующими реакциями:



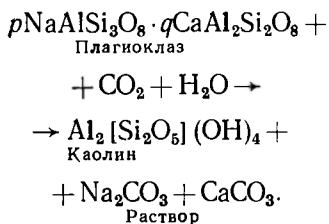
Раствор



Раствор



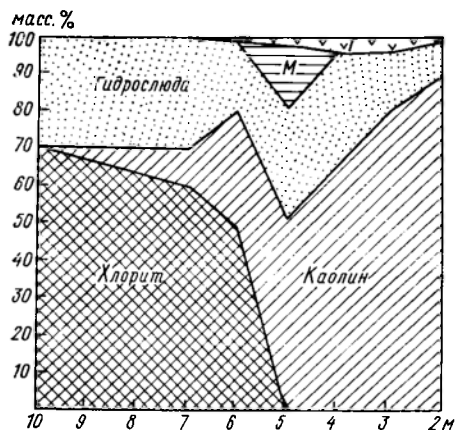
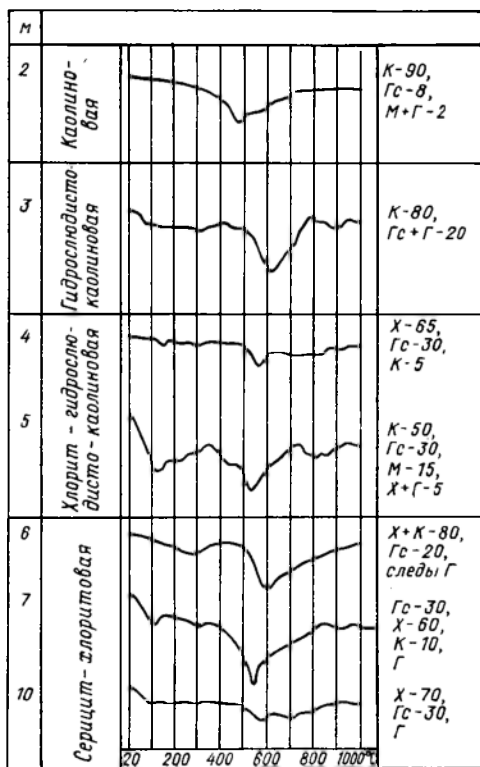
Раствор



В отличие от выветрелых гипербазитов здесь нацело вынесены щелочи, щелочные земли и Mg.

Кора выветривания кислых пород в описываемом районе развивается по гранитоидам. Они в свежем виде содержат, масс. %: кварц — 40, калиевые полевые шпаты — 30, биотит — 15 и моноклинные пироксены — до 10. В состав тяжелой фракции материнских пород входят также лейкоксенизированные ильменит, магнетит. В разрезе коры выветривания гранитоидов (фиг. 18.10) отмечается три зоны: монтмориллонит - гидрослюдасто - каолиновая, гидрослюдасто - каолиновая и каолиновая. С этой корой связаны месторождения каолинов и редких элементов.

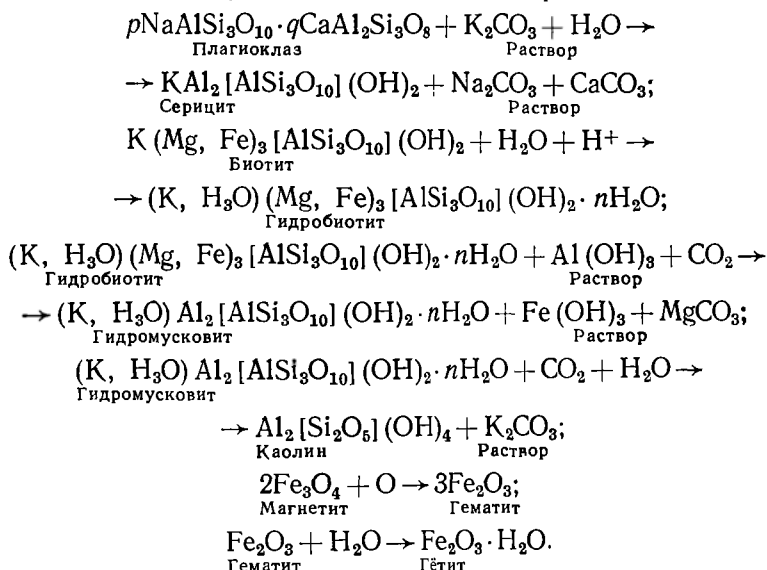
В коре выветривания гранитоидов снизу вверх интенсивно уменьшается содержание Na, K, Mg, Fe²⁺ и SiO₂. Относительно инертно ведет себя Ti, Mn, выщелачиваясь в верхней части, накапливается в нижней. Значительно увеличивается содержание Al, отчасти Fe³⁺.



18.11. Изменение минерального состава, масс. %, коры выветривания серицит-хлоритовых сланцев Джетыгаринского массива.

Механизм выветривания гранитоидов представляется таким образом. В процессе химического выветривания в окислительной обстановке при $pH=3\div 4$ плагиоклазы серицитизируются, биотит переходит в гидрослюда и гидрогётит; пеннин, замещивший пироксены и амфиболы, — в монтмориллонит; гидрослюда — в каолин; магнетит — в гематит, замещающийся затем гётитом.

Эти замещения, кроме уже отмеченных выше, можно изобразить в виде следующих гипотетических реакций:



Итак, в выветрелых кислых породах, как и в коре выветривания средних пород, почти нацело выносятся щелочи и щелочные земли, Fe^{2+} , Ni , Co и менее значительно Si . Обызвесткование здесь отсутствует, а каолин свободен от малых элементов.

На Южном Урале метаморфические породы наиболее широко представлены серицит-хлоритовыми сланцами. Они сложены в основном лептохлоритами и слюдистым минералом, а также содержат кварц (10—15 %), полевошпат (10 %). В составе аксессуаров отмечаются магнетит, хромит, менее существенны амфибол и эпидот.

В профиле выветрелых метаморфических пород снизу вверх выделены четыре зоны (фиг. 18.11): серицит-хлоритовая, хлорит-гидрослюдисто-каолиновая, гидрослюдисто-каолиновая и каолиновая.

В коре выветривания серицит-хлоритовых сланцев в отличие от кор выветривания кислых и средних пород интенсивно уменьшается содержание вверх по разрезу лишь щелочей (Na , K). Ca , Mg , Fe^{2+} , выщелачиваясь в одних зонах, накапливаются в других: Fe^{2+} и Mg — в нижней, Ca — в верхней. Интенсивно

увеличивается содержание Mn и Ni. Относительно инертно, имея некоторую тенденцию к выносу, ведут себя Si, Al и Fe³⁺; инертен Ti. Геохимический профиль выветрелых сланцев, по-видимому, занимает промежуточное положение между выветрелыми гипербазитами и кислыми породами.

Итак, для формирования кор выветривания кислых и ультраосновных пород необходима окислительная обстановка и кислая (pH=3÷4) среда. В процессе выщелачивания пород из них выносились щелочи и щелочные земли, накапливались Al и Si и малые элементы. Последние адсорбировал в основном монтмориллонит. В последующие этапы на сформировавшуюся кору выветривания накладывались вторичные процессы (обохривание, омарганцевание, обызвесткование), способствовавшие дальнейшему преобразованию верхних зон кор выветривания. При этом минералогические изменения выразились в образовании различных охр, карбонатов, вадов и т. д., а геохимические — в привнесении в верхние зоны пороодообразующих и малых элементов. Ассоциации элементов, характерные для материнских пород, в новых окислительных условиях распадались и сменялись ассоциациями, устойчивыми в гипергенных условиях. Число минеральных видов в процессе выветривания в целом увеличивалось, причем самыми устойчивыми минералами в выветрелых гипербазитах оказались нонтронит и гётит, в коре выветривания кислых пород — каолин, в легкой фракции этих пород — лептохлориты, в тяжелой — лимонит, гематит, лейкоксен.

ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РЕГИОНАЛЬНОГО МЕТАМОРФИЗМА

Уберите метасоматизм, и от метаморфизма мало что останется.

В. Линдгрен, 1925

Слово *метаморфизм* происходит от греческого *metamorpho-* *omai*, что значит подвергаясь превращению, преображаюсь.

Метаморфизм горных пород явление универсальное. На Земле нет горной породы, которая бы не несла на себе или в себе следов изменений. Метаморфизм пород, очень часто скрытый от глаз, протекает в земной коре непрерывно, начинаясь в стадии выветривания и осадкообразования и завершаясь в стадии глубоких преобразований состава и структуры в зоне метаморфизма.

Выделяют *контактовый* и *региональный* виды метаморфизма.* Метаморфизм пород, совершающийся при повышении их температуры вследствие погружения или прогрева от внедрившейся интрузии, называется *прогрессивным*. С таким метаморфизмом обычно сопряжены явления дегидратации, декарбонизации, десульфуризации и т. д. Высвобождая из пород при нагреве огромные массы заключенной в них поровой, гигроскопической, кристаллизационной, цеолитной, конституционной и иной воды, региональный метаморфизм превращает эту воду в активные гидротермальные растворы, глубоко изменяющие состав и свойства пород, по которым они мигрируют. Поэтому, как правило, региональный метаморфизм пород сопровождается интенсивным метасоматозом, перераспределением минерального вещества, а нередко и интенсивным гидротермальным минералообразованием.

КРАТКАЯ ИСТОРИЯ УЧЕНИЯ О МЕТАМОРФИЗМЕ

Представление о метаморфизме пород берет начало от шотландского натуралиста-геолога Д. Геттона (Хаттон) (1726—1797). Термины «метаморфизм» и «метаморфические породы» в употребление введены в 30-е гг. прошлого века английским геологом Ч. Лайселем (1797—1875).

В первое время под метаморфизмом понимали изменения, которым подверглись древнейшие осадочные породы под влиянием эндогенного тепла Земли. Лайель, Ж. Эли де Бомон (1798—1874) показали, что таким обра-

* О. Мишель-Леви (1844—1911) отмечал, что на глубине контактовый метаморфизм постепенно сливается с региональным.

зом возникли кристаллические сланцы. Постепенно расширяясь, понятие метаморфизма охватило все многообразие последующих изменений исходных («первичных») пород под влиянием температуры, давления и химических воздействий.*

Финский петрограф П. Эскола (1883—1964), впервые применив принципы физической химии к геологии метаморфических пород, в 1920 г. сформулировал понятие о «*минеральных фациях*». Минеральные фации, по Эсколе, — это группы пород, состоящих из минералов, находящихся в равновесии при данных условиях температуры, давления и концентрации (активности) компонентов. По Эсколе, для верхней зоны метаморфизма характерны хлорит, антигорит, роговая обманка, эпидот, цоизит, альбит, глаукофан, серицит; для средней — дистен, ставролит, альмандин, антофиллит, роговая обманка, пироп, эпидот, альбит, мусковит, биотит; для нижней — силлиманит, альмандин, бронзит, оливин, диопсид, омфацит, пироп, кордиерит, шпинель, анортит, альбит, жадеит, ортоклаз, биотит. Минералы, характерные для определенных зон метаморфизма, австрийский минералог и петрограф Ф. Бекке (1855—1931) назвал *типоморфными*. Ф. Бекке, У. Грубенман и другие исследователи метаморфических пород показали, что при региональном метаморфизме действует *закон объемов*: в глубоких зонах формируются минералы более высоких плотностей, минералы меньших молекулярных объемов. Закон объемов представляет собой проявление в данных условиях *принципа Ле Шателье*.**

Финский геолог Я. И. Седергольм (1863—1934), исследуя породы докембрия Финляндии, расценил глубокометаморфизованные серии на несколько систем и выделил группу пород, для которых явления глубокого инъекционного метаморфизма были столь характерными, что эти породы оказались, по сути, смешанными осадочно-изверженными образованиями. Седергольм такие ультраметаморфические породы назвал *мигматитами*. Частичное переплавление осадочных пород при ультраметаморфизме Седергольм назвал *анатексисом*, а если оно захватывало изверженные породы, тем самым снова превращая их в расплав, Седергольм назвал *палингенезом*, т. е. возрождением.

В 1909 г. Бекке ввел понятие *диафтореза*, т. е. регрессивного метаморфизма, происходящего в породе, когда она из более глубоких зон перемещается в менее глубокие. Процессы, сопровождающие диафторез, по Бекке, суть серицитизация полевого шпата, хлоритизация слюды, серпентинизация оливина, пироксена и амфибола и т. п. Левинсон-Лессинг [1935 г., с. 432] полагал, что «представление о диафторезе является более теоретическим, чем реальным».

В 1921 г. П. Холмквист описал слюдяные гнейсы, испещренные жилками часто полевошпатового материала. Он назвал их *венитами*, а Седергольм — *артеритами*. Холмквист полагал, что в глубоких зонах при 800—900 °С и наличии щелочей, кремнезема и глинозема из любой породы — осадочной и извержен-

* Ф. Ю. Левинсон-Лессинг и Э. А. Струвз [1937 г.] дали описание 44 видов метаморфизма пород. Мы не имеем возможности здесь даже перечислить их.

** А. Л. Ле Шателье (1850—1936) — французский физико-химик, в 1884 г. сформулировал общий закон смещения химического равновесия в зависимости от внешних факторов. Этот закон получил название принципа Ле Шателье. Принцип Ле Шателье гласит: воздействие на систему, находящуюся в равновесии, сопровождается эффектом, противодействующим этому воздействию. Таким образом, при нагревании реакции идут с поглощением тепла, при охлаждении — с выделением; повышение давления благоприятствует процессам, сопровождающимся сокращением объема и противодействует тем, которые идут с увеличением объема.

ной — будет выплавляться гранитная эвтектика. Она и фиксируется в артеритах. Эскола распространил это представление на образование метаморфогенных гранитов. Так, представление Седергольма о частичном глубинном расплавлении путем анатексиса или палингенеза с образованием мигматитов постепенно эволюционировало в представление об образовании гранитов в процессе ультраметаморфизма и гранитизации.

В Советском Союзе учение о метаморфизме было успешно развито в трудах В. М. Тимофеева, А. А. Полканова, Н. А. Елисеева, Г. Н. Судовикова, Д. С. Коржинского, К. О. Кратца, Г. М. Саранчиной, М. А. Гиляровой и многих других исследователей.

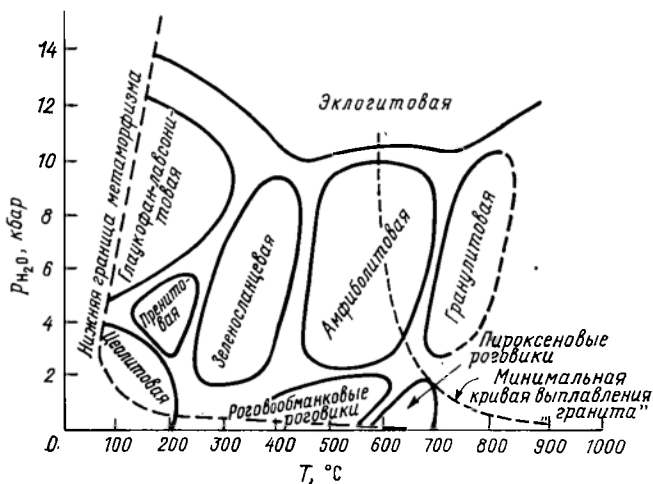
ФАКТОРЫ МЕТАМОРФИЗМА

Важнейшими факторами, вызывающими региональный метаморфизм, являются: температура, давление, время воздействия тех или иных факторов, перекристаллизация, упорядочение структур, кинетика процесса, влияние растворов, диффузия вещества в твердой фазе и метасоматоз. Роль этих факторов в разное время оценивалась по-разному.

Так, например, Н. Г. Судовиков писал: «В региональном метаморфизме участие летучих компонентов или растворов магматического происхождения крайне незначительно... Наоборот, взаимоотношения между магматическими телами и вмещающими породами в верхней структурной зоне можно скорее представить себе как результат влияния метаморфогенных растворов на составы магм и магматических пород. В связи с этим необходимо подчеркнуть большую роль в региональном метаморфизме летучих компонентов, мобилизованных в осадочных породах в процессе их изменения» (разрядка моя. — В. Б.).

А. В. Сидоренко и Ю. А. Борщевский [1975 г.] показали, что в региональном метаморфизме, гранитизации и щелочном метасоматозе участвуют изотопно легкие поверхностные воды гидросферы, преобразующие осадочную оболочку Земли и вызывающие материальный круговорот вещества в земной коре. Ниже мы увидим, как проявляется роль водных растворов в перераспределении минерального вещества в зоне метаморфизма.

МЕТАМОРФИЧЕСКИЕ ФАЦИИ. Учение о метаморфических фациях, впервые изложенное П. Эскола в 1920 г., не остается неизменным, оно уточняется и развивается. Так, Г. Винклер [Winkler H., 1974 г.] на смену понятиям метаморфическая фация и субфация возродил понятие о метаморфических зонах, выделяемых на основании минералогических реакций — главных индикаторов метаморфизма, по Винклеру. По характеру этих реакций выделяются зоны крайне низкой, низкой, средней



19.1. Соотношение метаморфических фаций с изменением давления нагрузки и температуры [Тернер Ф., 1974 г.].

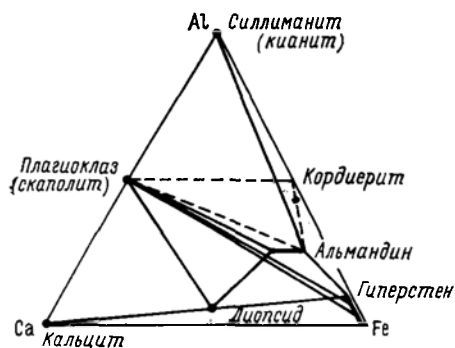
и высокой ступеней метаморфизма. Таким образом, новая классификация Винклера является в какой-то степени возвратом к старым представлениям Эсколы — Грубенмана — Ван-Хайза.

В настоящее время под *метаморфической фацией* понимают комплекс метаморфических пород, сложенных минеральными ассоциациями, равновесными в данных условиях метаморфизма, а под *метаморфизмом* вообще — «превращения в породах, происходящие без плавления и без участия процессов выветривания и осаднения» [Барт Т. Ф., 1956 г., с. 273]. По мере углубления знаний о природе метаморфизма становятся все более полными представления и о границах термодинамических полей устойчивости метаморфических фаций. Поэтому число таких фаций непрерывно растет, и в настоящее время их описывается уже более 20. На фиг. 19.1 показано положение главнейших фаций в координатах T — P_{H_2O} . Ниже дается краткое описание этих фаций.

Цеолитовая фация является своеобразным переходом от условий регионального эпигенеза к региональному метаморфизму. В ее состав входят в основном кварц и цеолиты. Фация устойчива в условиях давления 0,2—0,3 ГПа (2—3 кбар) и температуры 200—300 °C.

Пренитовая фация формируется при более высоких давлениях (до 0,5 ГПа) и температурах (300—400 °C). Минеральный состав ее включает пренит $Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2$, пумпеллиит $Ca_2MgAl_2[SiO_4] \cdot [Si_2O_7](OH)_2 \cdot H_2O$, кварц.

Глаукофан-лавсонитовая фация характеризует еще более высокие давления, достигающие 1,0 ГПа, и умеренные



19.2. Минеральные парагенезисы гранулитовой фации (по П. Эсколе).

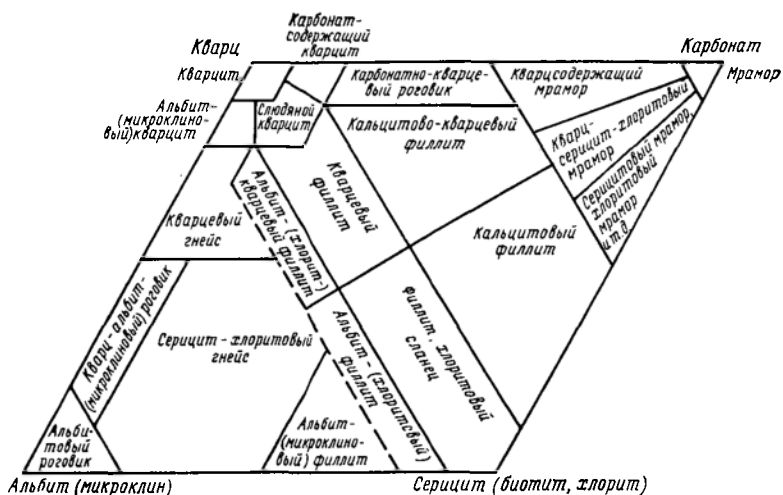
температуры (300—500 °C). Глинистые осадки (пелиты) в условиях этой фации превращаются в темные, плотные, блестящие сланцы — филлиты, состоящие из серицита; хлорита, кварца и глаукофана $\text{Na}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3\text{Al}_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\times (\text{OH})_2$. Основные породы в условиях этой фации превращаются в метабазиты * состава эпидот — глаукофан, пумпеллиит, лавсонит $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Зеленосланцевая фация отвечает широкому диапазону давлений (0,2—1,0 ГПа) и температур (300—500 °C). Для минерального состава пород этой фации характерны кварц, альбит, эпидот, хлорит, актинолит. Как и во всякой другой метаморфической фации, минеральные парагенезисы в каждом конкретном случае будут определяться соотношениями главных минералов и их составами.

Амфиболитовая фация формируется примерно в том же диапазоне давления (0,2—1,0 ГПа), но при более высоких температурах — 450—700 °C, а по новейшим данным [Добрецов И. Л. и др., 1974 г.] — при 650—800 °C. Как видно из фиг. 19.1, Ф. Д. Тернер и Д. Ферхуген от амфиболитовой фации отделили в качестве самостоятельной фацию роговообманковых роговиков, ранее охватываемую единой амфиболитовой фацией П. Эсколы. Роговообманково-роговиковая фация образуется в условиях контактового метаморфизма и здесь поэтому не рассматривается. Для амфиболитовой фации характерны роговая обманка, плагиоклаз, альмандин.

Гранулитовая фация также характеризует средние давления (0,2—1,0 ГПа), но еще более высокие, чем амфиболитовая, температуры метаморфизма (750—1000 °C). Минеральный состав этой фации для метапелитов представлен плагиоклазами, кварцем и гранатами, а для метабазитов — ромбическим и моноклинным пироксенами, плагиоклазами, калиевым полевым шпатом (фиг. 19.2). В условиях контактового метаморфизма при низких давлениях и высоких температурах образуется фация пироксеновых роговиков. Минимальная кривая выплавления палингенного «гранита» отделяет пироксеновые роговики от гранулитов (фиг. 19.1). Но сама верхняя температурная граница гранулитовой фации весьма условна.

* Метабазитами В. Хакман назвал в 1902 г. метаморфизованные основные породы от диабаз до роговообманковых сланцев.



19.3. Метаморфические породы фации зеленых сланцев [Винклер Г., 1969 г.].

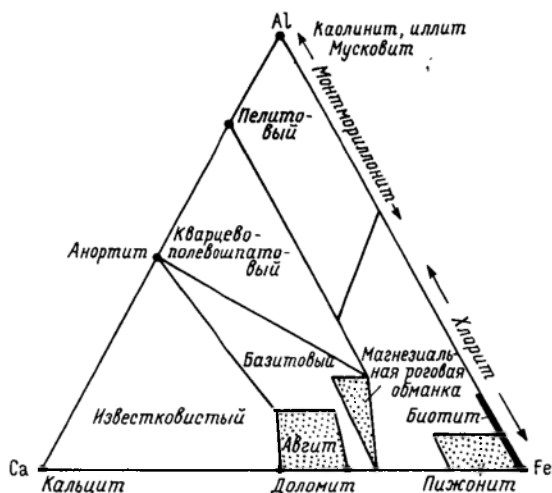
Эклогитовая фация формируется в условиях высоких давлений, превышающих 1,0 ГПа. Температуры этой фации регионального метаморфизма охватывают огромный интервал — от 200 до 1000 °С. В этих условиях образуются плотные кристаллохимические структуры таких минералов, как пироксен-омфацит, представляющий собой твердый раствор авгитового (Aug), жадеитового (Jd) и акмитового (Ac) (эгиринового) компонентов колеблющегося состава $Jd_{75-25}Aug_{25-75}Ac_{0-25}$, гранат, дистен, энстатит, рутил. Эклогиты, впервые описанные Аюи в 1882 г., некоторыми авторами (Фермор, Эскола) рассматривались как глубинные первично-магматические породы, отвечающие составу габбро.*

В этом представлении можно почувствовать, как трудно провести нижнюю границу региональным метаморфизмом и магматизмом. Таким образом, и максимальные давления, и температуры, в условиях которых происходит региональный метаморфизм, остаются неизвестными.

Что же касается общей зависимости фаций метаморфизма от температуры и давления в условиях различных значений геотермических градиентов (10, 30 и 50 °С/км), то она очень наглядно показана К. Краускопфом [Krauskopf K., 1967 г.].

Установление границ полей устойчивости тех или иных минеральных парагенезисов проводится на основании изучения соответствующих систем в лабораторных условиях.

* В некоторых габбро диопсид нацело замещается ярко-зеленым волокнистым актинолитом (смарагдитом).



19.5. Диаграмма $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—FeO+MgO}$, отражающая поля состава пяти химических классов метаморфических пород. Показан также состав главнейших минералов изверженных и осадочных пород (кроме кварца, щелочных полевых шпатов и фельдшпатоидов). Границы между классами проведены условно [Fyfe W. S., Turner F. J., Verhoogen J., 1958 г.].

5) магнезиальные (производные серпентинитов, а также осадков, обогащенных Mg и Fe). Поля состава этих пород показаны на фиг. 19.5.

Химический состав аргиллитов, аспидных сланцев, филлитов, кристаллических сланцев, гнейсов, амфиболитов, гранулитов, эклогитов, чарнокитов приведен в табл. 19.1. Минеральный состав кристаллических биотитовых сланцев, гранито-гнейсов, мигматитовых гнейсов, гранулитов, эклогитов и чарнокитов показан в табл. 19.2.

ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РЕГИОНАЛЬНОГО МЕТАМОРФИЗМА

Метаморфические процессы сопровождаются перераспределением огромных масс вещества. Важность этого перераспределения отмечена многими исследователями. Так, Б. Мейсон [1971 г.] приводит данные исследований Де Воре, согласно которым переход 1 км^3 амфиболита эпидот-амфиболитовой фации в амфиболит гранулитовой фации освобождает 8 млн. т SiO_2 , 4 млн. т NiO , 800 тыс. т CuO , а при обратном превращении может освободиться до 11 млн. т MnO , 94 млн. т TiO_2 , 800 тыс. т ZnO , 27 тыс. т PbO .

Сущность этих процессов можно показать на примере многообразных минеральных превращений, установленных автором и его учениками на Костомукшском железорудном месторожде-

ТАБЛИЦА 19.1

Химический состав метаморфических пород [Хуан У. Т., 1965 г.]

Компонент	Аргил- литы	Аспид- ные сланцы	Филлиты	Кристал- лические сланцы	Кварц- полево- шпатовые	Двуслан- цевые гнейсы
SiO ₂	60,8	61,8	60,6	64,3	70,7	67,7
TiO ₂	0,6	0,7	1,1	1,0	0,5	—
Al ₂ O ₃	16,7	19,1	20,7	17,5	14,5	16,6
Fe ₂ O ₃	1,4	3,3	3,0	2,1	1,6	1,9
FeO	5,8	5,4	4,8	4,6	2,0	3,4
MnO	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	—
MgO	3,8	2,9	2,9	2,7	1,2	1,8
CaO	0,8	1,0	1,2	1,9	2,2	2,0
Na ₂ O	4,3	1,7	2,0	1,9	3,2	3,1
K ₂ O	2,1	3,8	4,0	3,7	3,8	3,5
P ₂ O ₅	—	0,1	0,2	0,2	0,2	—
Прочие	3,8	—	—	—	—	—
Σ	100,2	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Продолжение табл. 19.1

Компонент	Амфибо- литы	Гипер- стеновые гранулиты	Безгипер- стеновые гранулиты	Чарно- киты	Эклогиты
SiO ₂	50,3	55,1	71,8	69,4	49,0
TiO ₂	1,6	1,3	0,6	0,6	—
Al ₂ O ₃	15,7	14,7	13,5	13,5	14,5
Fe ₂ O ₃	3,6	2,0	1,0	1,0	3,8
FeO	7,8	7,0	4,6	3,6	9,1
MnO	0,2	0,2	Следы	0,1	—
MgO	7,0	7,9	1,9	1,4	8,9
CaO	9,5	7,1	1,5	2,4	11,5
Na ₂ O	2,9	2,5	2,3	3,2	2,5
K ₂ O	1,1	1,0	2,8	3,7	0,7
O ₂ O ₅	0,3	1,0	Следы	0,1	Следы
Прочие	—	—	—	—	—
Σ	100,0	99,8	100,4	99,0	100,0

нии (Карелия) [Барабанов В. Ф., 1977 г.]. Здесь в строении района принимают участие глубокометаморфизованные докембрийские комплексы пород, включающие архейскую и протерозойскую группу. Наиболее древние образования нижнего протерозоя в Костомукшском районе представлены гимольской серией нижнекарельского комплекса. В составе гимольской серии различают нижнюю толщу, костомукшскую, межозерскую и кадиозерскую свиты (табл. 19.3).

ТАБЛИЦА 19.2

Минеральный состав метаморфических пород [Хуан У. Т., 1965 г.]

Минерал	Биотитовый кристалли- ческий сла- нец	Мигматито- вые гнейсы	Гранито- гнейсы	Гиперстено- вые грану- литы	Эклогиты	Кислые чар- нокиты
Кварц	36,9	35,8	24,8	9,7	5,7	29,4
Плагиоклаз	26,5	28,3	22,3	44,8	—	26,7
Ортоклаз	6,0	11,5	—	—	—	—
Микроклин	—	14,3	43,8	} 6,1	—	} 29,4
Биотит	23,6	9,7	2,0		—	
Мусковит	0,4	—	—	—	—	—
Роговая обманка	—	0,3	3,7	—	—	—
Гранат	3,5	—	—	—	36,6	4,0
Силлиманит	1,7	—	—	—	—	—
Магнетит	0,4	—	—	—	—	—
Гиперстен	—	—	—	20,7	—	6,7
Омфацит	—	—	—	—	56,6	—
Диопсид	—	—	—	11,7	—	—
Рутил	—	—	—	—	1,1	—
Рудные	—	—	—	5,3	—	1,4
Прочие	—	—	3,4	—	—	—
Σ	99,0	99,9	100,0	98,3	100,0	97,6

Разрез гимольской серии показан на фиг. 19.6. Породы здесь постепенными переходами закономерно связаны друг с другом. Гимольская серия на территории Костомукшского месторождения расчленяется на железорудную толщу и вмещающие ее породы подрудной и надрудной толщ. Особенностью этих пород

ТАБЛИЦА 19.3

Строение гимольской серии (по Чернову В. М. [1964 г.])

Свита	Петрографический состав	Мощность, м, не более
Кадиезерская	Кварц-биотитовые туфосланцы, тальк-хлоритовые и графитистые сланцы, переслаивающиеся с железистыми кварцитами	150
Межозерская	Плагиопорфиры, кварц-биотитовые туфосланцы, маломощные пласты железистых кварцитов, лептиты	500
Костомукшская	Железистые кварциты с маломощными прослоями амфиболовых, биотитовых, графитистых и тальк-хлоритовых сланцев	350
Нижняя толща	Кварц-биотитовые туфосланцы с прослоями графитистых серицитовых сланцев, Амфиболиты, амфиболовые сланцы	200

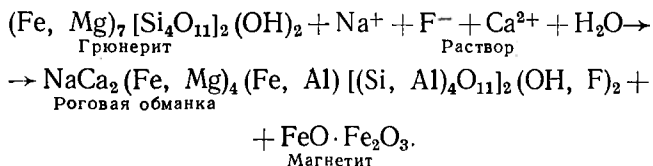
ТАБЛИЦА 19.4

Химический состав амфиболов Костомукши

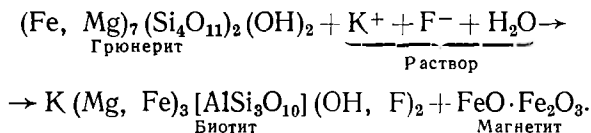
Компоненты	Грюнерит из безрудного кварцита	Сине-зеленая роговая обманка	Родусит из рудного квар- цита	Грюнерит из сланца
SiO ₂	49,40	48,50	55,80	49,60
TiO ₂	0,07	0,46	0,07	0,08
Al ₂ O ₃	0,70	13,30	1,00	1,07
Fe ₂ O ₃	1,11	4,49	17,03	0,15
FeO	39,32	15,98	5,86	40,64
MnO	0,51	0,27	0,45	0,19
CaO	1,01	9,28	0,42	1,29
MgO	5,18	3,77	11,10	4,33
K ₂ O	0,06	0,54	0,26	0,04
Na ₂ O	0,05	1,28	5,60	0,04
H ₂ O	—	0,12	0,08	0,08
Плп	2,78	1,90	1,77	2,43
F	0,017	0,027	0,020	—
O ₂	0,01	0,01	0,01	—
Σ	100,17	100,21	99,45	99,94

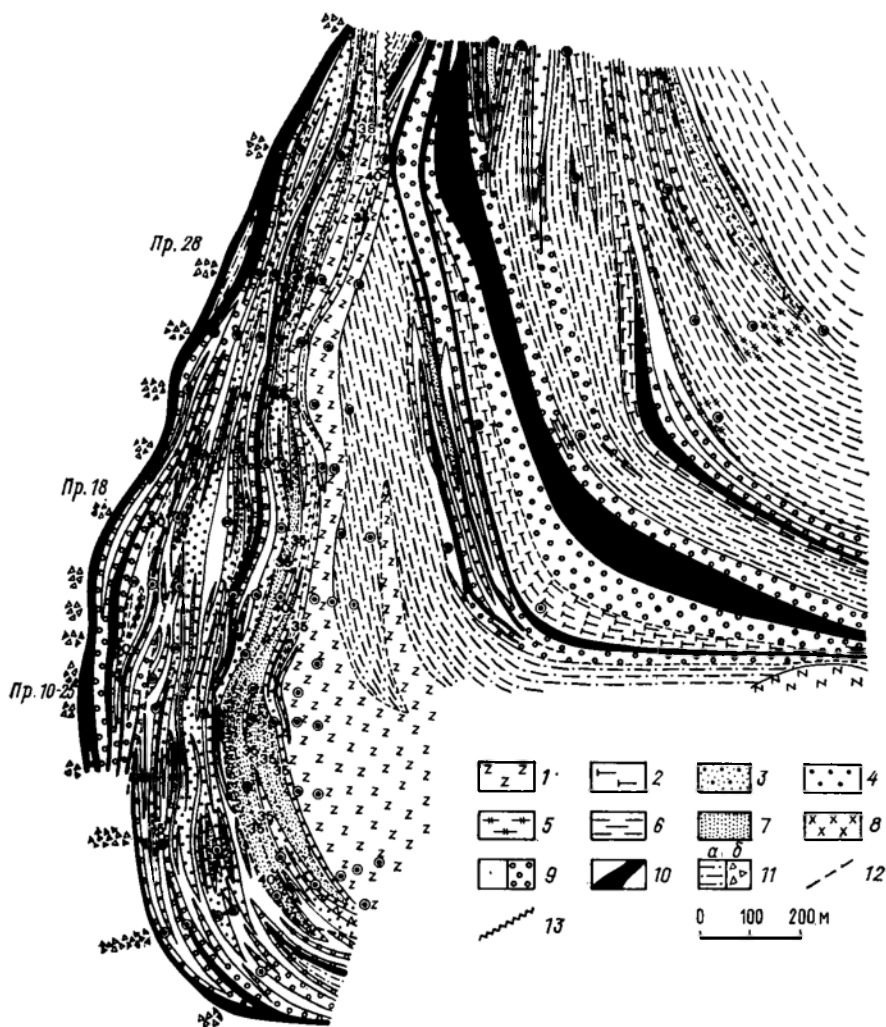
является широко проявленный метасоматоз. Он проявляется в той или иной степени во всех породах. Поскольку вмещающие породы подрудной и надрудной толщ сходны, ниже дается общая характеристика метасоматических процессов во вмещающих породах центрального участка месторождения, которые можно установить при движении в направлении к рудной толще.

Наиболее распространенным процессом в амфиболовых сланцах (табл. 19.4) является развитие сине-зеленой роговой обманки по грюнериту с одновременным образованием магнетита:



Широко развит и процесс биотитизации грюнерита, сопровождающийся также образованием магнетита:

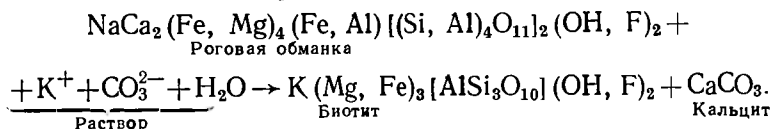




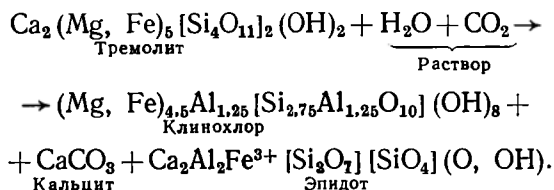
19.6. Геологическая карта Центрального участка Костомукшского месторождения [Лазарев Ю. И., 1971 г.].

1 — плагиопорфиры; 2 — тальк-хлоритовые и хлорит-апатитовые сланцы; 3 — актинолитовые и биотит-актинолитовые магнетитовые кварциты; 4 — биотит-магнетитовые и эпидот-биотит-магнетитовые кварциты; 5 — тонкое переслаивание биотит-магнетитовых кварцитов и биотитовых сланцев; 6 — биотитовые и гранат-биотитовые сланцы с прослоями амфибол-гранат-магнетитовых кварцитов и сланцев; 7 — родуситсодержащие магнетит-гематитовые кварциты, биотит-родуситовые, родуситовые и эгирин-родуситовые; 8 — безамфиболовые магнетит-биотитовые и карбонат-биотит-магнетитовые кварциты; 9 — гринеритсодержащие магнетитовые кварциты с биотитом; 10 — графит-серпичитовые сланцы с сульфидами и прослоями биотит-тальк-карбонат-хлоритовых сланцев; 11 — слюдяные сланцы (а — с гранитом и роговой обманкой; б — внутриформационные конгломераты); 12 — сбросы; 13 — надвиги.

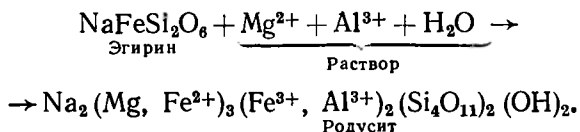
Развитие биотита происходит и по роговой обманке:



Замещение тремолита клинохлором сопровождается образованием эпидота и кальцита:



В рудной толще наблюдается также замещение эгирина родуситом:



Таким образом, по мере приближения к рудной толще отмечается последовательное изменение химического состава амфиболов, а затем замещение их магнезиальными и кальциевыми минералами. Так, грюнериты сменяются кальцийсодержащей роговой обманкой, которая в свою очередь переходит в биотит, а последний — в хлорит. Избыточное Fe при этом высвобождается в виде магнетита.


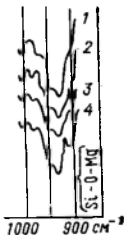



Отмеченные замещения в структуре амфиболов Костомукши подтверждаются данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах роговых обманок отмечается смещение полос, см^{-1} : 425 ($\Delta\nu = 7 \text{ см}^{-1}$), 880(10), 640(20), 690(21). Смещение полосы 425 и 880 см^{-1} говорит о том, что амфиболы при приближении к рудной толще становятся более магнезиальными, содержание Fe в них уменьшается с 39,3 до 30 %, и именно на это указывает смещение полосы поглощения связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$ (640 и 690 см^{-1}).

Итак, в классическом районе проявления регионального метаморфизма (Карелия), на месторождении, относимом большинством исследователей к типично метаморфогенным, при детальном минералого-геохимическом исследовании мы столкнулись с широким проявлением метасоматически-конкреционных процессов. Явилось ли это случайностью? И что означает проявление этих процессов для перераспределения рудного вещества?

Если вспомнить, что мощность вмещающих пород ($> 2000 \text{ м}$) многократно превосходит мощность рудного тела ($\sim 130 \text{ м}$), можно утверждать, что в рудном теле, по сравнению с вмещающими его породами, сосредоточена лишь малая доля содержа-

Таблица 19.5

Уменьшение железистости и увеличение интенсивности связи Si—O—Mg на ИК-спектрах актинолит-тремолитов по мере увеличения обособившегося в них магнетита

Стадии процесса	Светопреломление амфиболов ряда актинолит-тремолит			Характер вростков магнетита в актино- лит - тремолите	ИК-спектры амфибола
	Ng	Nm	Np		
Начало					
1	1,649	1,638	1,624		
2	1,644	1,635	1,622		
3	1,639	1,629	1,619		
4	1,636	1,627	1,613		
Конец					

щегося в них Fe. Высвобождение и накопление его происходило в ходе процессов: а) замещения грюнерита биотитом и магнетитом; б) замещения грюнерита сине-зеленой роговой обманкой и магнетитом; в) замещения роговой обманки биотитом и магнетитом; г) развития по эгирину родусита и замещения его в свою очередь магнетитом.

Приведенные реакции показывают, что в их реализации существенную роль играли растворы, обогащенные Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , F^- , CO_3^{2-} , O_2 . По-видимому, они мигрировали вдоль крупного тектонического нарушения на центральном участке месторождения, вызывая глубокое метасоматическое преобразование вмещающих пород. В ходе его имела место постепенная замена одних железосодержащих силикатов другими, все более бедными Fe. Освобождающееся же при этом Fe обособлялось в виде самостоятельной фазы — магнетита.

Для железорудных месторождений, приуроченных к древним, глубоко метаморфизованным породам, такой их способ образования не является исключением. Аналогичные процессы были установлены и детально описаны [Барабанов А. В. и др., 1972 г.; Барабанов А. В., 1974 г.] на Оленегорском месторождении железистых кварцитов в Примандровском районе Коль-

ского полуострова. Здесь тремолит-актинолиты, не содержащие вростков магнетита, имеют ббльшие значения показателей светопреломления и степени железистости. С увеличением же количества и размеров вростков магнетита показатели преломления заключающих их амфиболов уменьшаются (табл. 19.5), а общая их железистость резко падает.

Изучение ИК-спектров этих амфиболов показало, что обе выделенные группы тремолит-актинолитов имеют сходные полосы поглощения, однако полоса в области 920 см^{-1} , однозначно идентифицированная ранее как Si—O—Mg , изменяет свою интенсивность (табл. 19.5). Наиболее четко эта полоса проявляется у тремолитов, заключающих в себе пойкилитовые вростки магнетита. Полученные данные позволяют также рассматривать вростки магнетита в тремолите как результат обособления Fe, содержащегося ранее в исходном актинолите.

Таким образом, как и на Костомукшском железорудном месторождении, на Оленьей, являющейся типичным метаморфогенным месторождением, вместе с региональным метаморфизмом широко и многообразно проявились гидротермальные метасоматически-конкреционные процессы перераспределения минерального вещества.

Так, процесс деанортитизации плагиоклаза здесь был одним из основных источников Ca, необходимого для образования более поздних кальцийсодержащих минералов (апатита, сфена, кальцита). Широко выраженный процесс замещения биотита тальком сопровождался новообразованием магнетита. Процесс замещения куммингтонита роговой обманкой также сопровождался выделением магнетита, а широко распространенный здесь процесс вросткообразования магнетита в амфиболах серии актинолит — тремолит можно рассматривать как своеобразный способ образования магнетита, связанный со сбросом Fe при переходе кальциево-железистого актинолита в кальциево-магнезиальный тремолит.

Рассмотренные процессы не охватывают, безусловно, всей богатой истории минералообразования на этих месторождениях. Однако они играют важную роль в формировании месторождения, а потому должны учитываться и при объяснении его «метаморфогенного» генезиса, и, по-видимому, регионального метаморфизма вообще.

ГЕОХИМИЯ ГИДРОСФЕРЫ

Нет вещества более необыкновенного, более удивительного и загадочного, чем обыкновенная вода.

А. Шумилов, 1980

Гидросферу как геосферу принято понимать в узком и широком смысле слова. Гидросфера в узком смысле слова — это *прерывистая* оболочка, состоящая из соленой (моря, океаны), пресной (реки, озера, водохранилища) и твердой (снежный покров, ледники) воды. Гидросфера в широком смысле слова — это *непрерывная* оболочка системы вода — пар, включающая упомянутую уже собственно гидросферу, а также пронизанную водой или парами воды литосферу, биосферу и атмосферу.

Вода в гидросфере распределена неравномерно, млн. км³: Мировой океан — 1372, литосфера — 600, материковый лед — 23, водоемы суши — 1; в атмосфере Земли пары воды составляют примерно 13 тыс. км³. Общая масса воды в гидросфере оценивается в $2 \cdot 10^{18}$ т. Из них на долю Мирового океана, таким образом, приходится примерно 68 %. Для гидросферы в узком смысле слова морская вода составляет ~98 % ее массы. Распределение ее по океанам приведено в табл. 20.1. При средней плотности морской воды 1,03 г/см³ масса ее в Мировом океане составляет $1413 \cdot 10^{21}$ г.

Подобно литосфере, атмосфере и биосфере, вещество гидросферы находится в состоянии непрерывного движения, развития, обновления. Так, ежегодно с поверхности Земли испаряется более 0,5 млн. км³ воды, что примерно равно половине объема всех водоемов суши. Водяные пары атмосферы, а их 13 тыс. км³, обновляются в течение 10 сут. Вода рек в результате стока сменяется каждые 12 сут. Вода озер обновляется каждые 10 лет. Воды Мирового океана полностью сменяются каждые 3 тыс. лет. А за 8,5 тыс. лет происходит полный водообмен в самой неподвижной форме воды — в ледниках. Само собой разумеется, что в процессе стока, испарения и последующей конденсации воды, а также многоликой гидротермальной деятельности вместе с водой перемещаются огромные количества солей, различных минеральных веществ, органики и газов. Таким образом, жизнь и эволюция гидросферы — одно из величайших явлений в многовековой истории перераспределения, концентрации и рассеяния химических элементов на Земле, в смежных с гидросферой оболочках.

ТАБЛИЦА 20.1

Распределение воды в океанах

Океан	Поверхность		Глубина, м		Объем воды	
	млн. км ²	%	средняя	максимальная	млн. км ³	%
Тихий	179,68	50	3984	11 022*	724	52,85
Атлантический	93,36	25	3926	8 428	337	24,60
Индийский	74,92	21	3897	7 130	292	21,31
Северный Ледовитый	13,10	4	1205	5 440	17	1,24
Мировой	361,06	100	3795	11 022	1370	100

* Марианская впадина.

Вода — удивительное вещество природы. Среди веществ Земли она резко выделяется своими многочисленными и удивительными аномалиями. Аномалии воды вытекают из особенностей структуры ее молекулы и межмолекулярных взаимодействий. Объясняя природу аномалий жидкой воды, В. Л. Василевский [1971, с. 172—173] пишет: «В жидкой воде присущая льду связь каждой молекулы H_2O с четырьмя соседними («ближний порядок») в значительной степени сохраняется; однако «рыхлость» структуры при плавлении льда уменьшается, молекулы «дальнего порядка» попадают в «пустоты», что ведет к росту плотности воды... Водородные связи примерно в 10 раз прочнее, чем связи, обусловленные межмолекулярными взаимодействиями, характерными для большинства других жидкостей; поэтому для плавления, испарения, нагревания воды необходима гораздо большая энергия, чем в случае других жидкостей, что объясняет отмеченные аномально высокие значения теплот плавления и испарения и удельной теплоемкости».

Теплоемкость воды выше, чем у всех твердых и жидких веществ, за исключением жидкого аммиака и водорода. Удельная теплоемкость жидкой воды при 15°C составляет 1,00 кал/°C. Благодаря огромной теплоемкости воды Мировой океан сглаживает колебания температуры, и их перепад от экватора до полюса составляют всего около 30°C. Именно поэтому теплые воды Атлантики, несомые Гольфстримом, в Северном Ледовитом океане на глубинах от 200 до 1000 м образуют устойчивый теплый слой, лежащий под холодным слоем с отрицательными температурами. Различие в теплоемкости воды океанов и минеральных веществ, слагающих сушу, проявляется в виде бризов и муссонов.

Аномальная *теплота плавления* воды, составляющая 79,7 кал/г, наиболее высокая среди твердых тел, кроме тех же аммиака и водорода, — причина плавных сезонных переходов

от зимы к лету и от лета к зиме. Весну и осень в связи с этим можно рассматривать как фазовые переходы воды гидросферы. Лед и снег быстро нагреваются до температуры плавления. Но чтобы их растопить, надо затратить теплоты и времени в 8 раз больше. И напротив, при замерзании 1 м³ воды выделяется примерно столько же теплоты, сколько при сжигании 10 кг угля.

Еще более высока у воды *теплота испарения*. При 100 °С она составляет 539 кал/г — наиболее высокое значение из всех веществ и в 5 раз большее теплоты плавления льда! Теплота эта расходуется на разрыв связей между молекулами воды и переход ее в мономерное состояние. Высокая теплота парообразования воды приводит к тому, что большая часть солнечной энергии, падающей на Землю, расходуется на испарение воды. С земной поверхности каждую минуту испаряется ~1 млрд. т воды. Поглощенная паром теплота при конденсации водного пара в верхних слоях тропосферы выделяется в количествах до $2 \cdot 10^{18}$ Дж/мин, что эквивалентно мощности, вырабатываемой за минуту 40 млн. электростанций по 1 ГВт каждая. А. Шумилов [1980 г.] по этому поводу остроумно заметил, что атмосферу Земли обогревает не Солнце, а тепло, выделяющееся при конденсации водяного пара. Отсюда понятным становится и мощь атмосферных процессов: тайфун средней силы заключает в себе энергию, эквивалентную 30—50 тыс. атомных бомб!

Аномально высоко *поверхностное натяжение* жидкой воды. На границе с воздухом равное при 0 °С 74,64 дин/см, оно обуславливает появление на поверхности водоемов уже при слабом ветре ряби. В итоге водная поверхность увеличивается почти в 1,5 раза, и, значит, во столько же раз увеличивается испарение и поступление тепла в атмосферу.

Наибольшее среди жидкостей *поверхностное натяжение* воды, стремящееся в условиях капилляров выпрямить вогнутый мениск ее, заставляет столбики воды двигаться вверх вопреки силе тяжести. Именно так грунтовые воды местами поднимаются на 10—12 м выше базиса эрозии.

Аномально высокая *диэлектрическая постоянная* воды, наиболее высокая из всех жидкостей, почти в 80 раз ослабляющая межмолекулярные силы в воде, оборачивается свойством воды быть сильнейшим растворителем.* Но растворяя в себе Na, K, Rb, Cs, Cl, Br, I и разрывая при этом водородные связи между молекулами, вода уменьшает свой объем. Так, при растворении 29,22 г NaCl в 970,78 г H₂O, что отвечает основному составу морской воды, или 0,5 М раствору NaCl, температура воды понизится, ибо до 600 кал уйдет на разрыв связей между молекулами, электропроводность возрастет примерно в 10 тыс. раз, суммарный же объем раствора уменьшится на ~5 см³. Но

* Еще средневековая алхимия установила: *Corpora non aqunt nisi soluta* — тела взаимодействуют лишь в растворенном состоянии.

уменьшение объема на 5 см^3 эквивалентно давлению столба воды в 1 км.

Вода обладает наиболее высокой из всех жидкостей *удельной теплопроводностью* [$1,43 \cdot 10^{-3}$ кал/(см·с·°C) при 0°C] и многими другими аномальными свойствами, обусловленными ее молекулярной структурой или изменениями в ее строении. Так, например, молекулы воды, вступая в контакт с адсорбирующей их поверхностью пылеватых частиц, теряют подвижность и выделяют при этом до 800 кал на 1 г пыли. Если помнить, что в наше время вулканы Земли ежегодно выбрасывают до $1,5 \text{ км}^3$ пепла, не исключено, что мощные вулканические извержения в прошлом были причиной глубоких изменений флоры и фауны морей и океанов.

Очень интересно поведение воды под давлением. С ростом давления температура замерзания воды в начале понижается и при 2000 атм достигает минус 22°C. А затем температура плавления льда начинает расти и при очень высоких давлениях (>30 тыс. атм $\approx 3 \text{ ГПа}$) лед остается твердым при +175°C!

СОСТАВ ГИДРОСФЕРЫ

Поскольку, как мы видели, морская вода составляет около 98 % массы гидросферы, можно считать, что средний состав в узком понимании — это средний состав морской воды.

При стандартной хлорности * морской воды 19 ‰ и солёности ** 35 ‰ состав ее показан в табл. 20.2.

ТАБЛИЦА 20.2
Состав морской воды

Ион	Содержание растворенного вещества	
	‰	%
Cl ⁻	18,980	55,05
Na ⁺	10,556	30,61
SO ₄ ²⁻	2,649	7,68
Mg ²⁺	1,272	3,69
Ca ²⁺	0,400	1,16
K ⁺	0,380	1,10
HCO ₃ ⁻	0,140	0,41
Br ⁻	0,065	0,19
H ₃ BO ₃	0,026	0,07
Si ²⁺	0,008	0,03
F ⁻	0,001	0,00
Итого	34,477	99,99

* Стандартной хлорностью называют сумму хлоридов, бромидов и нитридов, выраженную в граммах на килограмм, т. е. в частях на тысячу (промилле).

** Солёностью называют суммарное содержание солей, выраженное в промилле. Солёность морской воды в открытом океане равна 35 ‰.

ТАБЛИЦА 20.3

Содержание газов в воде океанов, мл/л

Газ	Диапазон колебаний	Газ	Диапазон колебаний
CO ₂	34—56	H ₂ S	0—22
N	8,4—14,5	Ar	0,2—0,4
O	0—9	He, Ne	1,7·10 ⁻⁴

В морской воде всегда растворено большее или меньшее количество газов. При хлорности 19‰ и 0°С морская вода содержит в среднем 14,40 мл/л азота и 8,08 мл/л кислорода. Содержание и пределы колебаний этих и других растворенных в воде океанов газов показаны в табл. 20.3. Среднее содержание всех ныне известных химических элементов в морской воде показано в табл. 20.4. В табл. 20.5 содержание элементов в морской воде представлено в порядке уменьшения. Из табл. 20.5 следует, что диапазон содержания от самого распространенного О до редчайшего Ас составляет 22 порядка. При этом, подобно земной коре, основу массы гидросферы составляют всего лишь пять элементов — О, Н, Cl, Mg, Na.

ТАБЛИЦА 20.4

Среднее содержание химических элементов
в морской воде по А. П. Виноградову,
масс. %

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание	Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
H	10,7	V	3·10 ⁻⁷	Cd	10 ⁻⁸	Au	4·10 ⁻¹⁰
He	5·10 ⁻¹⁰	Cr	2·10 ⁻⁹	In	10 ⁻⁹	Hg	3·10 ⁻⁹
Li	1,5·10 ⁻⁶	Mn	2·10 ⁻⁷	Sn	3·10 ⁻⁷	Tl	10 ⁻⁹
Be	1,8·10 ⁻¹¹	Fe	10 ⁻⁶	Sb	5·10 ⁻⁸	Pb	3·10 ⁻⁹
B	4,6·10 ⁻⁴	Co	5·10 ⁻⁸	I	6·10 ⁻⁸	Bi	2·10 ⁻⁸
C	2,8·10 ⁻³	Ni	2·10 ⁻⁷	Cs	3,7·10 ⁻⁸	Ra	10 ⁻¹⁴
N	5·10 ⁻⁵	Cu	3·10 ⁻⁷	Ba	2·10 ⁻⁶	Ac	10 ⁻²⁰
O	85,8	Zn	10 ⁻⁶	La	2,9·10 ⁻¹⁰	Th	10 ⁻⁹
F	1,3·10 ⁻⁴	Ga	3·10 ⁻⁹	Ce	1,3·10 ⁻¹⁰	Pa	5·10 ⁻¹⁵
Ne	10 ⁻⁸	Ge	6·10 ⁻⁹	Pr	6·10 ⁻¹¹	U	3·10 ⁻⁷
Na	1,035	As	10 ⁻⁷	Nd	2,3·10 ⁻¹¹		
Mg	1,1297	Se	10 ⁻⁸	Sm	4,2·10 ⁻¹¹		
Al	10 ⁻⁶	Br	6,6·10 ⁻⁸	Eu	1,1·10 ⁻¹⁰		
Si	3·10 ⁻⁴	Kr	3·10 ⁻⁸	Gd	6·10 ⁻¹¹		
P	7·10 ⁻⁶	Rb	2·10 ⁻⁵	Dy	7,3·10 ⁻¹¹		
S	0,089	Sr	8·10 ⁻⁴	Ho	2,2·10 ⁻¹¹		
Cl	1,93	Y	3·10 ⁻⁸	Er	6·10 ⁻¹¹		
K	0,038	Zr	5·10 ⁻⁹	Tm	10 ⁻¹¹		
Ca	0,04	Nb	10 ⁻⁹	Yb	5·10 ⁻¹¹		
Sc	4·10 ⁻⁹	Mo	10 ⁻⁶	Lu	10 ⁻¹¹		
Ti	10 ⁻⁷	Ag	3·10 ⁻⁸	W	10 ⁻⁸		

Распределение элементов морской воды по декадам

Содержание, %	Элементы
$n \cdot 10^1$	O — 85,8, H — 10,7
$n \cdot 10^0$	Cl — 1,93, Mg — 1,13, Na — 1,03
$n \cdot 10^{-1}$	—
$n \cdot 10^{-2}$	S — 0,09, K — 0,04, Ca — 0,04
$n \cdot 10^{-3}$	C — 0,003, Br — 0,007
$n \cdot 10^{-4}$	B, F, Si, Sr
$n \cdot 10^{-5}$	Li, N, Rb
$n \cdot 10^{-6}$	Al, P, Fe, Zn, Mo, I, Ba
$n \cdot 10^{-7}$	Ti, V, Mn, Ni, Cu, As, Sn, U
$n \cdot 10^{-8}$	Co, Se, Kr, Y, Gd, Sb, Cs, W, Bi, Ne, Ag
$n \cdot 10^{-9}$	Sc, Cr, Ga, Ge, Zr, Nb, In, Hg, Tl, Pb, Th
$n \cdot 10^{-10}$	La, Ce, Eu, Au, He
$n \cdot 10^{-11}$	Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Fm, Yb, Lu, Be
$n \cdot 10^{-14}, -15$	Ra, Pa
$n \cdot 10^{-20}$	Ac

Мировой океан характеризуется высокой изменчивостью физических свойств и состава. Изменчивость эта проявляется по широте, долготе и вертикали, по времени года, типу течения и многим другим параметрам. Так, средняя температура поверхности океана колеблется от 27,3°С на экваторе до 2,9°С на широте Ленинграда, т. е. в ~ 10 раз. Среднее значение солености, ‰, на поверхности океана при этом изменяется от 34,58 на 0—10° с. ш., 35,71 на 20—30° с.ш. до 32,87 на 60—80° с. ш.

Содержание элементов и их изотопов в водах океана и морей поэтому также сильно колеблется. Даже такой химически малоактивный элемент, как Au, при среднем содержании в Мировом океане $4 \cdot 10^{-10}$ % в Атлантическом океане, по данным А. И. Рябины и др. [1974 г.], «распределяется в точках вод океана крайне неравномерно», составляя в концентратах от 0,004 до 3,4 мкг/л. Ф. П. Кренделев и др. [1977 г.] нашли, что в водах Тихого океана при среднем содержании Au $1,1 \cdot 10^{-9}$ г/л колебания составляли от $0,51 \cdot 10^{-9}$ до $8,0 \cdot 10^{-9}$ г/л. В иловых же водах донных осадков Тихого океана, тяготеющих к районам с признаками вулканической деятельности, содержание Au колебалось в пределах $(0,9 \div 44) \cdot 10^{-9}$ г/л при среднем значении $5,9 \cdot 10^{-9}$ г/л.

БАЛАНС ВОДЫ И СОЛЕЙ В ОКЕАНЕ

Этот вопрос лишь в последние десятилетия получил количественное выражение.

Водный баланс океана показан в табл. 20.6. Солевой баланс океана регулируется многими факторами. Среди них важней-

ТАБЛИЦА 20.6
Водный баланс океана по М. И. Львовичу

Элемент баланса	Годовой объем, тыс. км ³	Годовой слой, мм
Осадки	411	1140
Приток речных вод	41	111
Всего	452	1251
Испарение с поверхности океана	452	1251

шими являются: снос осадков с материков, вулканическая и гидротермальная деятельность на активных участках дна океанов, растворимость соединений в морской воде, процессы обмена вещества океана с осадками дна и с атмосферой, жизнедеятельность и биогенные процессы.

В итоге, подобно водному балансу, количество минеральных веществ, поступающих в океан с речным стоком, атмосферной пылью и продуктами вулканизма, примерно равняется общему количеству, какое осаждается на дне, растворяется в воде океана, усваивается организмами и выносятся в атмосферу.

Всего в океане растворено $5 \cdot 10^{22}$ г солей. В силу большой растворимости соединений Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} и им подобных в водах океана они содержатся в больших количествах, чем в реках. Труднорастворимые соединения типа CaCO_3 , BaSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и их аналоги быстро осаждаются. Тяжелые элементы Cu , Zn , Pb , Mo , Hg , TR , U сорбируются органическим веществом, гидратами железа и марганца, фосфатами кальция, силикатами, и поэтому их содержание в воде океанов оказывается более низким, чем это следует из их растворимости.

Исключительно важную роль в формировании солевого баланса океана играют биогенные процессы. Только в результате фотосинтеза в океане ежегодно образуется 10^{17} г биомассы планктона. В процессе фотосинтеза поверхностные слои воды обогащаются кислородом и обедняются углекислотой. Многообразные организмы, населяющие верхние слои океана, извлекают Si , Ca , Mg , K , Br , I , P , N , V , Zn , Cu , Co , Ni и др. В области проникновения солнечного света свободные фосфаты и нитраты в морской воде практически отсутствуют*. Отмирая, опускаясь на дно и разлагаясь, биогенные продукты обогащают конкреции дна Cu , Zn , Ni , Co , Mo , Ag , Tl , Pb и др. Подобно фосфатам и нитратам биосфера извлекает из морской воды огром-

* Содержание фосфатов и нитратов определяется также сезонными колебаниями. Зимой их больше, а весной и летом с ростом биологической активности планктона содержание их в морской воде резко падает.

ные массы CaO и SiO_2 , идущие на построение скелетов и раковин диатомей, глобигерин, радиолярий, моллюсков, рыб и других морских организмов. Поэтому содержание SiO_2 и CaO в морской воде также растет с глубиной и достигает максимума в придонных областях.

Интересно отметить, что в скелетах и раковинах морских организмов осуществляется своеобразный изоморфизм по схеме $\text{CaC} \rightleftharpoons \text{TRB}$, в результате которого образующиеся биогенные карбонаты типа $(\text{Ca}, \text{TR})[(\text{C}, \text{B})\text{O}_3]$ выводят часть B и TR из морской воды.

Мы уже отмечали, что в воде океана растворены многие газы. Максимальное содержание O_2 (7—8 мг/л) приурочено к поверхностному слою воды до глубин 150—200 м. С глубиной содержание O_2 падает до 0,5 мл/л, а в местах, зараженных H_2S , доходит до нуля. Содержание CO_2 , напротив, растет с глубиной и достигает максимума в наиболее глубоких, холодных слоях. В целом океан зимой поглощает CO_2 , а летом выделяет ее в атмосферу. Соответственно этому зимой карбонаты преимущественно растворяются, а летом — выпадают.

При допущении, что состав океанической воды остается постоянным, можно определить время пребывания каждого элемента в океане в годах. Оно будет равно отношению количества данного элемента в воде океана к количеству его, вносимого реками в год. Полученные значения и их сопоставление со значениями, рассчитанными другими методами, для ряда элементов приведены в табл. 20.7.

ТАБЛИЦА 20.7
Средняя продолжительность нахождения
некоторых элементов в океане

Элемент	Средняя продолжительность нахождения в океане, тыс. лет		Элемент	Средняя продолжительность нахождения в океане, тыс. лет	
	по [Whitfield М., 1979 г.]	по другим данным		[по Whitfield М., 1979 г.]	по другим данным
Be	1	0,15	Lu	2	6,76
Bi	60	—	Nb	2	—
Cd	100	92	Nd	1	2,57
Ce	0,3	6,1	Pr	0,8	2,08
Dy	2	—	Re	500	—
Er	2	6,76	Sm	0,8	0,214
Eu	1	3,39	Ta	4	3,39
Gd	1	2,95	Tb	20	—
Ge	7	7	Tl	2	6,7
Hf	6	—	Y	5	7,5
Ho	1	6,76	Yb	2	6,76
In	4	—			

Нужно отметить, однако, что «время нахождения элемента в воде океана» — понятие условное, ибо океан — вечно развивающаяся и вечно саморегулирующаяся система, постоянно стремящаяся к химическому равновесию с литосферой, биосферой и атмосферой, а каждая из этих геосфер, в свою очередь, находится в состоянии непрерывного развития и вечно стремится к равновесию с другими геосферами Земли и космосом. Поэтому, говоря о времени нахождения элемента в воде океана, мы понимаем это время в наших условиях, а они, как известно, не были такими же в геологическом прошлом Земли.

Более того, геохимические циклы элементов так многосторонне связаны между собой и так сложны, что геохимия лишь подходит к их пониманию и объяснению. Сказанное можно иллюстрировать факторами, контролирующими морскую геохимию. Так, Р. Карпентер [Carpenter R., 1969 г.] показал, что осаждение CaCO_3 является доминирующим фактором удаления фторидов, растворенных в морской воде, при этом значительная часть соединений F входит в состав фосфатов кальция. В осаждающихся карбонатах концентрация F также достаточно высока, а преобладание F над Cl в этом процессе составляет не менее 10^5 раз. В итоге F удаляется из морской воды примерно в 100 раз быстрее, чем Cl, но далеко не так быстро, как Fe и Al. При совместном осаждении карбонатов и фосфатов кальция из морской воды удаляется 10—20 % фторидов, приносимых в океан реками. Подавляющая часть F, находящегося в атмосфере, имеет своим источником океан, а не вулканы и индустриальную природу. Это следует из того факта, что отношение F : Cl в дождевой и снеговой воде в 10—1000 раз выше того же отношения в морской воде.

ИСТОРИЯ ОКЕАНА

Всегда ли океан был таким, как сейчас? Откуда взялась вода и растворенные вещества в океане? Если океан эволюционирует, то в чем эта эволюция состоит и в силу каких причин она происходит? Все эти и многие другие вопросы пока еще не получили однозначных ответов. Вот некоторые из попыток ответить на них.

Дж. Ферхуген [Verhoogen J., 1946 г.], рассчитав массу воды, выделяющейся из лавы при извержениях, пришел к заключению, что за всю геологическую историю Земли ее могло образоваться не более 15 % от всей массы Мирового океана. Остальные 85 % приходится в таком случае объяснять излияниями горячих источников и гейзеров.

К. П. Флоренский [1965 г.] высказал мысль, что атмосфера и гидросфера Земли не являются по отношению к твердой Земле «вторичными». Они росли вместе с Землей в процессе агломерации метеоритного вещества и перехода части этого вещества

при падении метеоритов в газообразное состояние. Седиментация метеоритов и продуктов их распада на дне непрерывно растущего океана являлась предшественницей магматизма Земли. А масса осадков, богатых свободной энергией, высвободила избыток погребенной энергии, образовав зону метаморфизма, явившуюся источником первичной тепловой неоднородности Земли.

А. П. Виноградов [1966] образование океана рассматривал как единый геологический процесс планетарного масштаба, являющийся результатом зонного плавления и дегазации вещества мантии. Мысли, близкие к идеям А. П. Виноградова, высказали Матсуо Сасао и М. Г. Валяшко.

Таковы некоторые из современных представлений о происхождении вод океана. Что же касается эволюции океана, то его история в настоящее время рисуется в виде последовательной смены трех главных стадий: догеологической, переходной и современной. Догеологическая стадия охватывает отрезок времени от образования Земли до $3,5 \cdot 10^9$ лет тому назад. В это время происходили вынос из недр Земли H_2O , Cl, F, Br, I, S и других летучих элементов, конденсация и нейтрализация их вследствие взаимодействия с породами ложа океана. В переходную стадию, охватывающую интервал $(3,5 \div 1,7) \cdot 10^9$ лет тому назад, в истории океана произошло важнейшее событие: в его водах зародилась и развилась жизнь. В свою очередь, это привело к появлению и росту содержания в морской воде фотосинтетического кислорода и окислению S, C, Mn, Fe и других элементов. Современная стадия охватывает время от $1,7 \cdot 10^9$ лет тому назад до наших дней. В океане за это время сложился современный состав вод. В эпохи глобальных колебаний климата отшнуровавшиеся бассейны дали гигантские накопления солей в кембрии, девоне и перми. Для этой же стадии характерно мощное накопление осадков дна.

РЕСУРСЫ ОКЕАНА

Мировой океан в последние десятилетия стал объектом глубоких всесторонних исследований. Они вызваны потребностью наиболее полного и разумного использования многообразных ресурсов океана. Среди них акад. Л. М. Бреховских отмечает следующие.

1. Океан является важным источником пищевых ресурсов. В настоящее время промыслы в океане дают $\frac{1}{6}$ всех белков и 3—4 % жиров животного происхождения. В 1970 г. на жителя Земли их падало примерно по 20 кг. И все же пока в океане эксплуатируется лишь 0,0001 % продуцента, ибо океан населяет около 10 тыс. видов растений и почти 160 тыс. видов животных организмов. В числе последних находятся: 15 тыс. видов простейших, 5 тыс. губок, 9 тыс. кишечнополостных, 7 тыс. червей,

80 тыс. моллюсков, 20 тыс. ракообразных, 6 тыс. иглокожих и других беспозвоночных, 16 тыс. рыб, 50 видов змей и черепах и более 100 видов млекопитающих.

Мировой улов рыбы в 1980 г. составил 63,5 млн. т. Наиболее богатые уловы оказались приуроченными к выходам на поверхность подводных течений, выносящих из-под фотослоя, т. е. с глубин более 200 м, воды, богатые фосфатами, нитратами и другими солями. Замечено, что в местах выходов таких течений, как и вдоль кромки тающего полярного льда, бурно развивается планктон — главный корм рыб. Здесь вылов последней достигает 180 кг с 1 га акватории. В общем улове в настоящее время составляют, %: рыба — 90, моллюски — 5, ракообразные — 3, морские растения — 1,5.

2. Океан является грандиозным источником минеральных ресурсов. В наиболее изученной шельфовой области, на глубинах до 300 м, заключено 280 млрд. т нефти и 140 трлн. т газа. В настоящее время они дают 30 % мировой добычи нефти и газа и составляют 90 % общей стоимости полезных ископаемых, добываемых в океане. Прибрежные богатейшие россыпи ильменита и рутила лишь в одной Австралии дали в 1970 г. 1245 тыс. т титановых минералов. Такими россыпями славятся также побережья Индии, Шри-Ланка, Малайзии. Оловянными россыпями богаты прибрежные районы Индонезии, Малайзии, Таиланда, Вьетнама. Железо добывается в Японии, в Ньюфаундленде (Канада). Месторождениями самородной серы отмечено побережье Мексики, угля — Канады. Золото и платину добывают из прибрежных россыпей Аляски и Калифорнии, алмазы — у берегов Намибии. Фосфоритами богаты приморские страны Мексика, Перу, Чили, ЮАР. В разных местах побережий известны россыпи циркона, монацита, тантало-ниобатов, магнетитов, хромита. На дне Тихого и Атлантического океанов обнаружены гигантские скопления железо-марганцевых конкреций, заключающие в себе кроме Fe и Mn миллиарды тонн Ni, Co и Cu.

Но ведь океан, как мы видели, это 0,5-молярный раствор хлористого натрия, в котором содержится, кроме того, более 70 элементов таблицы Менделеева. Хлористый натрий, окись магния, бром из морской воды уже добываются, а другие компоненты ее стоят на очереди. Недалек день, когда в промышленных масштабах начнет опресняться и сама морская вода.

3. Колоссальное значение океана состоит в том, что он, будучи «легкими» планеты, продуцирует своим фитопланктоном почти половину всего кислорода атмосферы. Согласно А. П. Виноградову [1972], в обменном процессе между атмосферой и океаном, т. е. в «дыхании» океана участвует 100 млрд. т CO_2 . При этом жизнь, населяющая океан [по Мейсону Б., 1970], ассимилирует в год в среднем 126 млрд. т CO_2 против 20 млрд. т, ассимилируемых жизнью суши. Виноградов заметил, что океан, как насос, поглощает своими холодными водами CO_2 в поляр-

ных широтах и отдает ее в нагретых экваториальных и тропических зонах. Именно поэтому давление CO_2 в области тропиков всегда несколько выше, чем в высоких широтах.

4. Океан обладает грандиозными запасами механической и тепловой энергии, которыми он обменивается с литосферой и атмосферой. Они лежат в основе динамических процессов в океане, начиная с грандиозных приливов, достигающих по высоте 18 м, и систем течений планетарных масштабов и кончая капиллярными волнами на поверхности воды. Глобальные атмосферные процессы, климат и погода, пути переноса питательных веществ, химических элементов, загрязняющих океан отходов, — все это так или иначе связано с перераспределением запасов энергии в океане, с переходами ее из одних форм в другие.

5. Океан — это самые удобные и выгодные и надежные транспортные пути, связывающие между собой все континенты планеты. По этим путям в доколумбово время происходила миграция людей с одного континента на другой, а в наши дни перемещается $\frac{4}{5}$ мирового грузооборота.

ГЕОХИМИЯ ВНУТРИМАТЕРИКОВЫХ ВОД

Наземные внутриматериковые воды, будучи локализованы в наиболее дифференцированной геосфере Земли — литосфере, — несут на себе отпечаток ее контрастности, выражающейся в изменчивости агрегатного состояния (жидкая вода, снег, иней, лед, пар), других физических свойств (T , pH^* , соленость) и широких колебаниях химического состава. Эти колебания проявляются в масштабах всей суши, отдельных континентов, регионов, отдельных водоемов, озер, рек.

Сопоставление химического состава вод океана и рек (табл. 20.8) показывает, что в реках накапливаются Be, Fe, Zr, Cr, Pb, Al, Ti, Mn, Ni, Si, Co, Zn, Th, Cu — элементы, отражающие влияние состава земных пород, подвергающихся речной эрозии. ** Е. Конвей [Conway E., 1943 г.] установил, что соленость речной воды до 50 мг/л указывает на дренаж изверженных и метаморфических пород, а при значениях 50—200 мг/л — на дренаж осадочных пород.

Состав внутриматериковых вод континентов показан в табл. 20.9, откуда видно, что главными катионами внутриматериковых вод являются Ca, Na, Mg, (Fe, Al), K, а анионами — CO_3 , SO_4 , SiO_2 , Cl, NO_3 .

Как уже отмечалось, реальные составы внутриконтинентальных вод сильно колеблются, отражая тем самым влияние мно-

* pH наземных вод колеблется от 1,5 (воды вулканических кратеров о. Ява) до 10,0 (воды щелочных почв Судана).

** Г. Н. Батурич [1975 г.] показал, что в составе речного стока в Мировой океан ежегодно поступает около 18 тыс. т растворенного и примерно столько же взвешенного U.

ТАБЛИЦА 20.8

Содержание химических элементов в воде океанов
и рек [Виноградов А. П., 1967 г.],
масс. %

Эле- мент	Содержание		Кoeffи- циент концен- трации	Эле- мент	Содержание		Кoeffи- циент концен- трации
	Океан	Реки			Океан	Реки	
Cl	1,900	$6,4 \cdot 10^{-4}$	—2969	Be	$1,8 \cdot 10^{-11}$	10^{-8}	+560
Na	1,035	$4,5 \cdot 10^{-4}$	—2301	Fe	10^{-6}	$6,7 \cdot 10^{-5}$	+67
Mg	0,129	$3,3 \cdot 10^{-4}$	—393	Zr	$5 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	+52
K	0,039	$1,5 \cdot 10^{-4}$	—260	Cr	$2 \cdot 10^{-9}$	10^{-7}	+50
B	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	—230	Pb	$3 \cdot 10^{-9}$	10^{-7}	+30
S	0,089	$4 \cdot 10^{-4}$	—223	Al	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-6}$	+5
Li	$1,5 \cdot 10^{-5}$	10^{-7}	—150	Ti	10^{-7}	$5 \cdot 10^{-7}$	+5
Rb	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$	—100	Mn	$2 \cdot 10^{-7}$	10^{-6}	+5
Sr	$8 \cdot 10^{-4}$	10^{-5}	—80	Ni	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	+2,5
Ca	0,0408	0,0013	—31	Si	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	+2,0
V	$3 \cdot 10^{-7}$	10^{-8}	—30	Co	$5 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}	+2
F	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	—26	Zn	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-6}$	+2
I	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	—25	Th	10^{-9}	$2 \cdot 10^{-9}$	+2
Mo	10^{-6}	$8,4 \cdot 10^{-8}$	—12	Cu	$3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	+1,7
P	$7 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	—7				
Cs	$3,7 \cdot 10^{-8}$	10^{-8}	—3,7				
Br	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	—3,3				
U	$3 \cdot 10^{-7}$	10^{-7}	—3				
Ag	$3 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	—1,5				
Накапливаются в океане				Накапливаются в реках			

гочисленных факторов. Так, атмосферные осадки, выпадающие в районе Киева, еще несут впечатляющие следы влияния Атлантики. К. Д. Ткаченко и П. И. Колесник [1969 г.] установили, что в среднем за год вместе с ними выпадает на каждый гектар примерно 250 кг растворенных веществ, а среди них, кг: SO_4 — 78, HCO_3 — 81, Cl — 23, Ca — 16, Mg — 16, Na и K — 30, NH_3 , NO_3 , NO_2 и др. — 15. Д. Карролл [Carroll D., 1962 г.] показал, что сложный, многокомпонентный состав дождевой воды в Северной Европе и в Юго-Восточной Австралии обусловлен многими факторами и в их числе: испарением солей из океанов, из соленых озер, пресных вод, деятельностью промышленных предприятий, извержениями вулканов и влиянием растительности. Поэтому pH дождевой воды в Северной Европе колеблется от 3,9 до 7,7.

В свою очередь, состав речных вод, кроме дренируемых пород, зависит от состава дождевых вод, а на состав осадков в свою очередь влияют близость к морю, направление и сила воздушных течений, близость к индустриальным центрам и многое другое.

ТАБЛИЦА 20.9
Состав внутриматериковых вод
[Кларк Ф. У., 1924 г.]

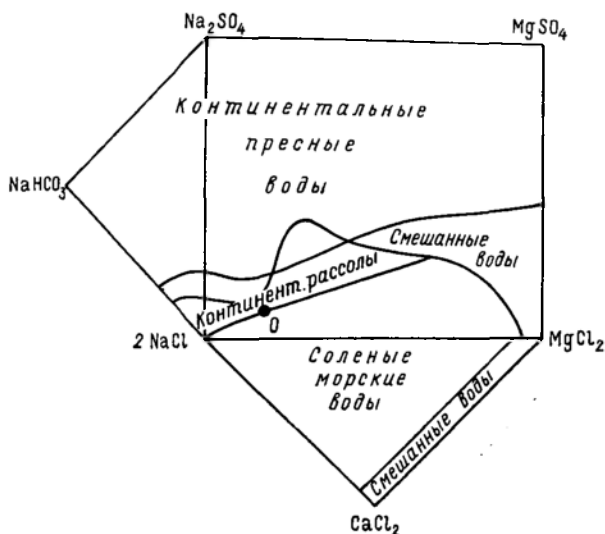
Компонент	Северная Америка	Южная Америка	Европа	Азия	Африка	Средний состав вод Земли (без Антарктиды)
CO ₃	33,40	32,48	39,98	36,61	32,75	35,15
SO ₄	15,31	8,04	11,97	13,03	8,67	12,14
Cl	7,44	5,75	3,44	5,30	5,66	5,68
NO ₃	1,15	0,62	0,90	0,98	0,58	0,90
SiO ₂	8,60	18,88	8,70	9,51	17,89	11,67
Ca	19,36	18,92	23,19	21,23	19,00	20,39
Mg	4,87	2,59	2,35	3,42	2,68	3,41
Na	7,46	5,03	4,32	5,98	4,90	5,79
K	1,77	1,95	2,75	1,98	2,35	2,12
(Fe, Al) ₂ O ₃	0,64	5,74	2,40	1,96	5,52	2,75
Всего	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Большинство внутриматериковых озер, питаемых реками, в силу низкой солености речной воды является пресноводными. Однако, несмотря на низкие содержания солей в речных водах, если они в течение длительных отрезков времени вливаются в замкнутые водоемы, где происходит их интенсивное испарение, здесь могут образоваться высококонцентрированные водные растворы солей, вплоть до рассолов.

Примером такого бессточного соленого озера является Мертвое море. Располагаясь в Израиле и Иордании, оно имеет площадь около 1000 км². Поверхность его на 392 м ниже уровня моря, глубина до 356 м, соленость воды 260‰. Состав воды на поверхности Мертвого моря, на глубине 300 м, а также воды из питающей Мертвое море р. Иордан приведен в табл. 20.10. Мертвое море включает огромные запасы соли, т: MgCl₂ — 22 · 10⁹, NaCl — 11,9 · 10⁹, CaCl₂ — 6 · 10⁹, KCl — 2 · 10⁹, MgBr₂ — 0,98 · 10⁹.

По составу наземные воды постепенными переходами связаны с морскими, подземными (фиг. 20.1), гидротермальными водами и, по-видимому, с магматогенными растворами. Но если связь подземных вод с атмосферными осадками, озерной и речной водой не вызывает сомнения, то связь между вадозными водами и магматогенными растворами стала очевидной лишь в последнее время.

А. И. Тугаринов [1973 г., с. 117] писал: «При погружении осадочных пород на глубины 6—8 км происходит захоронение в них вод, подвергающихся под влиянием возрастающего метаморфизма декарбонатизации и десульфуризации. Все это вместе с резким перерождением самых горных пород, высвобождением



20.1. Связь различных по составу типов континентальных и морских вод.

O — океаническая вода при солености 35 г/кг [Валяшко М. Г., 1962 г.].

из них рассеянных рудных элементов способствует генерации гидротермальных растворов самого пестрого состава».

В. И. Вернадский одним из первых вскрыл и оценил значение воды, находящейся в литосфере. Он показал, что

ТАБЛИЦА 20.10
Состав растворенных солей в водах Мертвого моря
и р. Иордан [Ранкама К., Сахама Т., 1952 г.]

Компонент	Содержание солей, % от общего количества		
	Поверхностные воды северной оконечности Мертвого моря	Воды на глубине 300 м близ Вадии Мравва	Воды р. Иордан близ Иерихона
Cl	65,81	67,30	41,47
Br	2,37	2,72	
SO ₄	0,31	0,24	7,22
CO ₂	Следы	Следы	13,11
NO ₃			Следы
Na	11,65	5,50	18,11
K	1,85	1,68	1,14
Ca	4,73	6,64	10,67
Mg	13,28	15,92	4,88
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃			1,45
SiO ₂	Следы	Следы	1,95
Сумма	100,00	100,00	100,00
Соленость, ‰	19,25	25,998	0,770

на глубинах до 16 км в породах земной коры заключено около 400 млн. км³ воды и глубже 16 км еще 200 млн. км³. Таким образом, в твердой земной коре содержится почти половина воды Мирового океана. Мировой океан, наземные воды и воды литосферы, конечно, между собой связаны, и связь эта, как отмечалось выше, была еще недавно доступна пониманию лишь в самых общих чертах.

В исследовании В. И. Кононова [1983, с. 3] говорится: «В областях современного вулканизма наиболее ярко проявляется геотермальная активность недр, выражающаяся в выносе к поверхности Земли глубинного тепла и магматического вещества. Изучение закономерностей формирования термальных вод и газоводных флюидов, участвующих в этом тепломассопереносе, может дать ответ на многие неясные пока вопросы геохимии». Кононов показал следующее.

1. Источниками самой воды и содержащихся в термальных растворах минеральных компонентов и газов являются атмосфера, океан, земная кора и мантия. При этом в питании гидротерм в одних случаях основная роль принадлежит инфильтрационным метеорным водам, в других — седиментогенным или современным морским водам. Доля магматических флюидов в водном балансе такого рода гидротермальных систем обычно не больше 5—10 % и лишь в отдельных случаях достигает 20—25 %.

2. Основная часть растворенных в воде веществ заимствуется из вмещающих пород земной коры либо поступает в гидротермальную систему вместе с седиментогенными и современными морскими водами. Аномально высокие концентрации рудных элементов (Красное море, Солтон-Си и др.) обязаны выщелачиванию вмещающих пород нагретыми хлоридными натриево-кальциевыми рассолами.

Таким образом, исследования Кононова показали, что термальные воды в областях современного вулканизма являются своеобразным ключом для понимания сложного и многоликого движения вещества Земли, движения, охватывающего литосферу, гидросферу и атмосферу. Ведущая роль в этом круговороте принадлежит воде. Гидросфера, как мы видели, находится в активном взаимодействии с ноосферой, при этом последняя через многочисленные виды воздействия (водопользование, добыча полезных ископаемых, мореплавание, промысел рыбы и морского зверя и т. п.) все более остро ощущает последствия этого нарастающего в своих масштабах воздействия. Естественно возникает вопрос: что происходит сейчас в гидросфере, каковы последствия антропогенного воздействия на биосферу?

Глубокие изменения происходят сейчас в гидросфере. Огромный расход пресных вод промышленностью и сельским хозяйством, сброс отработанных неочищенных вод и отходов в реки

и водоемы, добыча минерального сырья из морской воды и нефти в прибрежной шельфовой зоне — все это вызвало цепь серьезных взаимосвязанных изменений в гидросфере.

Особенно сильное, по крылатому выражению В. И. Вернадского, «давление жизни» испытывает на себе Мировой океан. Из его вод только в США и Англии ныне ежегодно извлекают 400 тыс. т окиси магния, а в Японии за счет океана удовлетворяется половина потребности в хлористом натрии (почти 900 тыс. т). Общее же количество хлористого натрия, извлекаемого ежегодно из морской воды в мире, достигло 18 млн. т. Из морской воды добывается 100 тыс. т брома и многие другие вещества. Только за пять лет (1971—1975) добыча морского минерального сырья увеличилась в 12—14 раз, а ведь еще только проектируется основная добыча железо-марганцевых конкреций со дна океана. Уже 60 стран разведывают и разрабатывают нефтяные и газовые месторождения в море, и уже 30 % производимой в мире нефти добывается ныне на континентальном шельфе, на глубинах до 200 м. Предполагается, что доля добываемой здесь нефти в 1990 г. достигнет 35 %.

Континентальный шельф занимает на нашей планете 30 млн. км². По подсчетам специалистов эта площадь заключает в своих глубинах более 110 млрд. т нефти. Но это и основные районы размножения рыбы и морского зверя. И вот уже сегодня жизнь в местах добычи нефти практически погублена. Не удивительно, что в связи с этим резко уменьшились запасы сельди, трески, морского окуня, камбалы — основных промысловых рыб, обитающих на глубинах до 600 м.

Дело в том, что 1 л нефти, разлитой на поверхности моря, поглощает для своего окисления растворенный кислород из 400 тыс. л морской воды. Нефть, вылитая в море, уничтожает, таким образом, вокруг себя все живое.

А цепи жизни в океане далеко не просты. Поэтому, оборвав цепь жизни в каком-то участке Мирового океана, мы сейчас же почувствуем результаты этого обрыва в других участках.

Мировой океан особенно сильно страдает от непрерывно увеличивающегося сброса в его воды отходов. Т. Хейердал [1972 г.] во время путешествия на «Ра» записал в своем дневнике: «Посередине океана, открытого для Европы Колумбом, нельзя сушить руку в воду, чтобы не вымазаться в грязи...»

Ученые уже давно предупреждают о печальных последствиях столь неразумного отношения человека к океану. Акад. Л. М. Бреховских в 1973 г. писал: «Если сброс отходов в океан будет расти такими темпами, как сейчас (а в действительности, если не принять кардинальных мер, этот темп увеличится хотя бы вследствие расширения добычи нефти и газа на шельфе), то в экологической системе океана могут произойти необратимые процессы, чреватые весьма и весьма серьезными последствиями».

ГЕОХИМИЯ АТМОСФЕРЫ

Состав инертных газов в современной атмосфере указывает на то, что она была непосредственно унаследована от планетезималей, послуживших источником планеты. Следовательно, современную атмосферу следует рассматривать как изначальную. Ее состояние отличается от первичного только использованием H и He , изменением молекулярного состава в результате фотосинтеза и переходом углерода, главным образом в виде карбоната кальция, в земную кору.

Х. Альвен, Г. Аррениус, 1979

Атмосфера — мощная газовая оболочка Земли. Ее особенностью является резко выраженная неоднородность строения и состава. Масса атмосферы $5,15 \cdot 10^{15}$ т. Хотя земная атмосфера в виде ионизированного газа отчетливо фиксируется и на расстоянии 20 тыс. км от поверхности Земли, 9/10 ее массы заключено лишь в самом нижнем 17-километровом слое. Этот слой — тропосфера — наиболее полно изученная часть атмосферы. Поэтому под геохимией атмосферы, ее свойствах, составе, происхождении обычно принято понимать геохимию нижней, наиболее плотной и массивной ее части, хотя, конечно, такое понятие условно и неполно*.

СТРОЕНИЕ АТМОСФЕРЫ

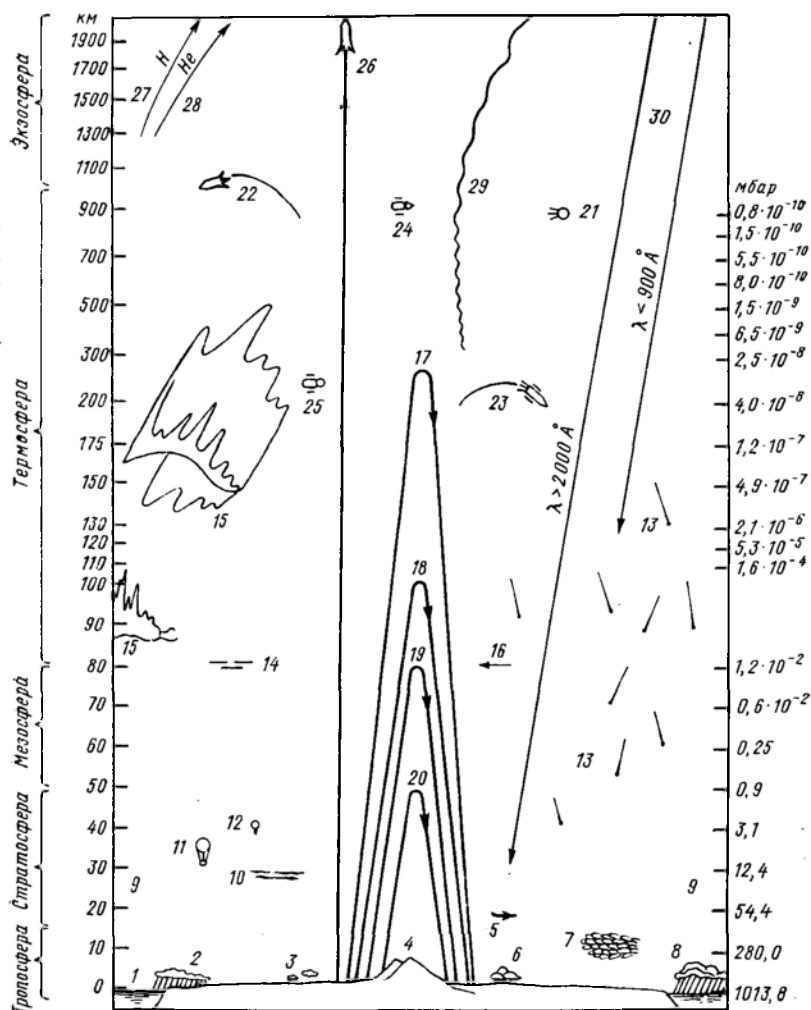
Как видно из фиг. 21.1, атмосфера до высоты 100 км подразделяется на четыре основных оболочки: тропосферу, стратосферу, мезосферу и термосферу.

Тропосфера в полярных областях имеет мощность 8—10 км, у экватора — 16—18 км. Эта часть атмосферы, наиболее плотная, граничащая с поверхностью океана и суши, характеризуется интенсивным турбулентным перемешиванием воздушных масс**. Температура здесь понижается с высотой в среднем до 6°C на 1 км. Верхней границей тропосферы является тропопауза. Она характеризуется минимальными значениями температуры в этой части атмосферы, составляющими здесь 190—220 К.

Стратосфера состоит из нижней и верхней частей. Нижняя стратосфера представлена изотермическим слоем с минимальными температурами, характерными для тропопаузы. Этот слой простирается примерно до 25 км высоты. На высоте около 30 км Земля окружена жизненно важным слоем озона. С высоты

* Геохимия газов атмосферы описана В. А. Соколовым [1966 г.].

** Структура атмосферной турбулентности описана Д. Л. Ламли и Г. А. Пановским [1966 г.].



21.1. Строение атмосферы.

1 — уровень моря; 2 — слоисто-дождевые облака; 3 — кучевые облака хорошей погоды; 4 — высшая точка Земли — горы Джомолунгма (Эверест), 8848 м; 5 — самолет; 6 — мощно-кучевые облака; 7 — перистые облака; 8 — ливневые (грозовые) облака; 9 — слой максимальной концентрации озона; 10 — перламутровые облака; 11 — стратостат; 12 — радиозонд; 13 — метеоры; 14 — серебристые облака; 15 — полярные сияния; 16 — американский самолет-ракета X-15; 17—19 — радиоволны, отражающиеся от ионизированных слоев и возвращающиеся на Землю; 20 — звуковая волна, отражающаяся от теплового слоя и возвращающаяся на Землю; 21 — первый советский искусственный спутник Земли; 22 — межконтинентальная баллистическая ракета; 23 — геофизические исследовательские ракеты; 24 — метеорологические спутники; 25 — космические корабли «Союз-4 и -5»; 26 — космические ракеты, уходящие за пределы атмосферы, а также радиоволна, пронизывающая ионизированные слои и уходящая из атмосферы; 27, 28 — дисперсия атомов H и He; 29 — траектория солнечных протонов p ; 30 — ультрафиолетовое излучение.

25 км температура в стратосфере начинает возрастать, и эту часть — верхнюю стратосферу — называют областью инверсии. На верхней границе стратосферы, на высоте примерно 50 км, температура достигает 273 К, т. е. 0°C, и остается такой до высоты 55 км. Эту узкую область почти постоянной температуры, являющуюся по существу верхней границей стратосферы, называют стратопаузой.

Выше стратопаузы лежит *мезосфера*. Мезосфера — это слой атмосферы, лежащий между 55 и 80 км высоты. В мезосфере, начиная от стратопаузы, происходит понижение температуры с высотой, достигающее 190 К на высоте 80 км от поверхности океана. Подобно тропо- и стратопаузе, верхней границей мезосферы является мезопауза. Однако в отличие от стратопаузы она является самой холодной зоной мезосферы (~ 190 К).

Выше мезопаузы температура атмосферы начинает снова расти, и эта область получила название *термосферы*. Термосфера нередко также именуется ионосферой, * а в последней различают слои E (Хевисайда), F₁, F₂ — по-разному отражающие и поглощающие радиоволны. Температура в термосфере, как и в стратосфере, с высотой растет и достигает почти 1000 К.

Самой внешней оболочкой атмосферы является *экзосфера*. Она начинается на высоте 1000 км и распространяется на огромные расстояния, постепенно переходя в межпланетное пространство. Экзосфера, таким образом, является областью диссипации атмосферных газов. Три ракеты, запущенные в 1959 г. в сторону Луны, показали, что Земля в радиусе 20 тыс. км окружена ионизированным газом, состоящим из частиц, обладающих сравнительно небольшими энергиями. Этот ионизированный газ, по-видимому, представляет собой область или среду, в которой происходит обмен между земным и космическим газообразным веществом. Свойства атмосферы на разных высотах показаны на фиг. 21.1.

Давление воздуха в атмосфере убывает с высотой по закону

$$p = p_0 e^{-\mu z},$$

где p — давление воздуха на высоте z ; p_0 — давление воздуха на уровне поверхности океана; $\mu = gM/(RT)$; g — ускорение свободного падения; M — средняя молекулярная масса атмосферных газов; R — газовая постоянная, T — абсолютная температура.

В силу увеличивающейся разреженности атмосферы с высотой столкновения атомов становятся все реже, а пробег все больше, и на высоте 100 км он достигает 10 см, а на высоте 220 км — уже 870 м. Кинетическая энергия при таких столкновениях становится столь большой, что температура в термосфере поднимается на сотни градусов. Если скорость атомов и

* Химия ионосферы описана А. Д. Даниловым [1967 г.].

ионов при соударениях превысит 11 км/с, атомы и ионы могут покинуть поле притяжения Земли. Такой процесс носит название *диссипации*. В результате диссипации Земля, Луна, Меркурий и Марс потеряли то или иное количество атмосферных газов.

Верхние слои атмосферы из-за их разреженности очень удобны для изучения космического излучения. Именно здесь советскими космическими аппаратами («Протон-2» и др.) были сделаны многочисленные открытия, и в их числе обнаружение потока электронов с энергиями более 300 МэВ, установление частиц с энергиями 10^{18} Мэв и др.

СОСТАВ АТМОСФЕРЫ

Состав сухого воздуха тропосферы приведен в табл. 21.1.* Средняя молекулярная масса сухого воздуха, вытекающая из его состава, равна 28,966. Масса О в атмосфере** составляет $1,5 \cdot 10^{15}$, N — $4 \cdot 10^{15}$, Ar — $16 \cdot 10^{12}$, CO₂ — $2,3 \cdot 10^{12}$ т. Состав воздуха изменяется не только с высотой, но и с широтой (табл. 21.2). В результате сложного и постоянного взаимодействия атмосферы с гидросферой, литосферой и биосферой она все время что-то теряет и что-то получает. Не говоря уже об антропогенной деятельности ноосферы, состав атмосферы даже на границе ее с океаном не остается неизменным. Так, А. З. Миклишанский и др. [1981 г.] показали, что с поверхности морской воды в приводные слои атмосферы над пелагическими районами Атлантического и Тихого океана поступают K, Cs, Rb, Cr, Zn, Cu, As, Sb, Hg. Поступление же 5—10 % фракционированной морской соли в тропосферные слои приводит к обогащению

ТАБЛИЦА 21.1
Состав сухого воздуха тропосферы

Газ	Содержание, об. %	Молекулярная масса	Газ	Содержание, об. %	Молекулярная масса
N	78,09	28,016	He	$5,24 \cdot 10^{-4}$	4,003
O	20,95	32,000	Kr	$1,0 \cdot 10^{-4}$	83,800
Ar	0,93	39,944	H ₂ *	$5,0 \cdot 10^{-5}$	2,016
CO ₂	0,03	44,010	Xe	$8,0 \cdot 10^{-6}$	131,300
Ne	$1,8 \cdot 10^{-3}$	20,183	O ₃	$1,0 \cdot 10^{-6}$	48,000

* Результаты исследования нейтрального водорода в верхней атмосфере описаны В. Г. Куртом [1966 г.].

* В воздухе атмосферы наших дней содержится огромное количество многообразных техногенных примесей — твердых, жидких и газообразных. О них будет сказано ниже.

** Вместе с кислородом, растворенным в морской воде.

ТАБЛИЦА 212

Изменение состава воздуха с широтой
[Ранкама К., Сахама Т., 1954 г.], об. %

Широта	N	O	Ar	H ₂ O	CO ₂
Экватор	75,99	20,44	0,92	2,63	0,02
50° с. ш.	77,32	20,80	0,94	0,92	0,02
70° с. ш.	77,87	20,94	0,94	0,22	0,03

оловой взвеси Cu, Zn, Hg по сравнению со средним составом глинистых сланцев. Поэтому наряду с летучими продуктами вулканических извержений такой путь миграции вещества оказывает влияние на химический состав атмосферных осадков. Об этом же говорят работы многих других исследователей (см., например, [Winchester J. W., 1980 г.]).

ПРОИСХОЖДЕНИЕ И ЭВОЛЮЦИЯ АТМОСФЕРЫ

Происхождение атмосферы неразрывно связано с образованием Земли. Как было показано выше, в настоящее время наиболее отвечает имеющимся фактическим данным гипотеза образования Земли путем аккреции вещества первичного газо-пылевого облака.

Х. Альвен и Г. Аррениус [1979, с. 451] по этому поводу пишут: «...Теперь уже нет оснований принимать ранее выдвигавшееся предположение о том, что океан и атмосфера постепенно появились на поверхности Земли на протяжении геологической истории. Вместо этого имеющиеся данные указывают на то, что океан и атмосфера безусловно существовали не только на протяжении всей истории Земли как уже сформировавшейся планеты, но и в течение основной фазы аккреции, начиная со стадии, когда прото-Земля имела размеры, примерно равные размерам Марса».

Проблеме эволюции земной атмосферы посвящена огромная литература. Большинство исследователей, отдавая предпочтение тому или иному фактору, сходятся в том, что эволюция атмосферы происходила под влиянием следующих причин: 1) аккреции вещества межпланетного пространства; 2) выделения газов при вулканической деятельности; 3) химического взаимодействия газов атмосферы с компонентами гидросферы и литосферы; 4) биогенных процессов в живом веществе биосферы; 5) диссоциации молекул воздуха под влиянием солнечного ультрафиолетового и космического излучения; диссоциации атмосферных газов; 7) антропогенной деятельности ноосферы.

Так, М. Г. Раттен [Rutten M. G., 1966 г.] считает, что первичная атмосфера Земли была богата CO₂ и бедна O₂. Затем

в результате фотодиссоциации воды в атмосфере появляется O_2 , количество которого начинает особенно интенсивно расти в результате биогенных процессов с момента зарождения жизни на Земле (~ 3 млрд. лет назад). Около 500 млн. лет назад количество O_2 в атмосфере было больше, чем сейчас, но в эпоху герцинской орогении и вулканизма снизилось до современного. Что касается CO_2 , то здесь картина обратная. Вначале содержание CO_2 в атмосфере превышало современный уровень в 10 раз, затем уменьшилось в такой степени, что 600 млн. лет назад оно опустилось ниже современного уровня и достигло его лишь после эпохи герцинской складчатости.

Известны и другие гипотезы и суждения. Обобщая все сказанное, можно сказать, что представление об эволюции земной атмосферы наиболее полно согласуется с большинством геологических и биогеохимических данных, которыми располагает наука. И хотя многие детали этой эволюции остаются непознанными, сам факт длительного и сложного развития атмосферы, находящейся в многоплановом взаимодействии с литосферой, гидросферой и биосферой, остается неоспоримым.

Как складываются судьбы атмосферы в наши дни? Интенсивное изъятие из атмосферы огромных количеств различных газов, необходимых человечеству, и одновременное непрерывное обогащение, а лучше сказать загрязнение, ее чуждыми веществами и теплом вызывают и уже вызвали глубокие изменения и в самой атмосфере и во взаимодействующих с нею геосферах Земли. Всесторонний анализ этих изменений был дан акад. А. П. Виноградовым на Международном геохимическом конгрессе в Москве в 1971 г.

Расчеты показывают, что количество O_2 в атмосфере ежегодно уменьшается на 10—12 млрд. т. В итоге за последние 20 лет человечество взяло, таким образом, из атмосферы 250—300 млрд. т O_2 . Но расчеты показывают и другое: если мы будем только брать из атмосферы O_2 , то на сжигание всего органического С, имеющегося в недрах земли, потребуется в 10 раз больше O_2 , чем его содержится в земной атмосфере.

Сложным и непонятым до конца является процесс изъятия из атмосферы N_2 . Впервые в кругооборот N_2 поступил, считает В. Ветцель [Wetzel W., 1969 г.], когда произошло связывание атмосферного N_2 и O_2 в результате электрохимических и фотохимических процессов. В виде дождей и росы азотная кислота стала поступать на землю. Потеря N_2 из атмосферы в дальнейшем, после возникновения биосферы, происходила и происходит сейчас за счет перевода его в осадки организмами. Благоприятные условия для накопления таких осадков — аридный климат, отсутствие дождей. В последние десятилетия к этим путям ноосфера добавила прямое изъятие N_2 из атмосферы в промышленных, непрерывно растущих масштабах. Так, по данным А. П. Виноградова [1972], промышленность потребляет

ежегодно из атмосферы $n \cdot 10^8$ т N_2 , превращая его в аммиак и нитраты. Но в связи с устойчивостью в природе нитратов происходит нитрификация вод, почв и биосферы в целом. Таким образом, происходит качественное нарушение круговорота N_2 .

Не менее сложной оказывается картина состояния и судьбы CO_2 . За 20 лет (1950—1970) на планете сожжены все 100 % добытого человечеством природного газа, 70 % добытой за всю историю человечества нефти и 37 % извлеченного из недр каменного угля. Миллиарды тонн этих горючих веществ превращены в CO_2 и сопутствующие продукты и все это выброшено в атмосферу. Но атмосфера не изолирована от других геосфер Земли. Атмосфера обменивается CO_2 с гидросферой, биосферой и литосферой. В океане растворено $138 \cdot 10^{12}$ т CO_2 , таким образом, океан содержит его в 60 раз больше, чем атмосфера. При этом поверхностный слой океана обменивается CO_2 с атмосферой за 5—25 сут. До донных слоев атмосферный CO_2 доходит за 200—2000 лет. Полный обмен CO_2 в атмосфере происходит за 300—500 лет. Таким образом, всякое изменение состава атмосферы рано или поздно скажется на составе других геосфер Земли.

По данным Виноградова [1972], соотношение имеющегося и потребляемого CO_2 таково, 10^{12} т:

Содержание:	
атмосфера	2,3
океан	138,0
ископаемые карбонаты	200 000
<hr/>	
Всего	200 140,3
Потребление за год:	
фотосинтез	0,16
человеческая деятельность	0,01
<hr/>	
Всего	0,17

Лишь за десятилетие (1960—1970) ежегодно количество CO_2 в атмосфере увеличивалось на 0,2 %. По расчетам с 1970 по 2000 г. оно должно будет возрасти еще на 20 %. Если вспомнить, что сто лет назад CO_2 в атмосфере составлял 0,0280 об. %, в 1972 г. — 0,0320, а в 2000 г. будет 0,0379, т. е. на 0,059 % больше, нельзя не задуматься над вопросом: а как это скажется на средней мировой температуре атмосферы? Общеизвестно, что в силу «парникового эффекта» удвоение CO_2 в атмосфере повысило среднюю мировую температуру с 14 до 16 °С, т. е. на 2 °С. Ожидают, что повышение этой температуры на 3 °С вызовет локальное потепление, а при росте на 4—5 °С должно начаться таяние льдов и повышение уровня Мирового океана.

Следует особо отметить, что в атмосферу уже давно сбрасывается не только CO_2 . Вместе с выхлопными газами каждого автомобиля при сжигании 1 л этилированного бензина в воздух выбрасывается до 400 мг тетраэтил- и тетраметилсвинца. А ведь автомобильный парк в мире уже достиг 300 млн. автомашин и продолжает расти. Оба эти соединения Pb высокотоксичны для живых организмов и вредны для двигателей автомобилей. По этой причине использование этилированного бензина в крупнейших городах нашей страны запрещено.

Чрезвычайно сильно загрязняют атмосферу выбросы энергетических установок. Акад. А. П. Александров [1976 г., с. 65] пишет: «Сегодня во всем мире энергетические установки выбрасывают в атмосферу ежегодно 200—250 млн. т. золы и около 60 млн. т сернистого ангидрида. В перспективе до 2000 г. эти выбросы могут возрасти соответственно до 1,5 млрд. и 400 млн. т».

В атмосферу, как и раньше, продолжают сбрасывать во всем мире вредные примеси предприятия промышленности черных металлов (литейное дело и металлургия), предприятия цветной металлургии, предприятия цементной, химической промышленности, коксовые и газовые заводы, предприятия нефтяной промышленности и некоторые другие. Население планеты ежегодно сбрасывает в природу, кроме того, 20—25 млрд. т органо-минеральных отходов [Ковда В. А., 1974]. В атмосфере Земли ныне заключены, таким образом, миллиарды тонн чуждых ей веществ.

В итоге, не говоря уже о качестве воздуха, только на территорию высокоиндустриальной ФРГ за год оседает до 2 млн. т пыли, грязи и вредных веществ, т. е. до 50 кг вредных осадков в год на каждого жителя. На другой стороне планеты, в Японии, в 1 км³ воздуха, которым дышат японцы, заключено 50 т взвешенных твердых частиц.

Особенно опасными оказались взрывы атомных бомб в атмосфере. Ядерные испытания резко повысили содержание в атмосфере C^{14} . Период полураспада этого изотопа $5,6 \cdot 10^3$ лет. Активность его в атмосфере [Виноградов А. П., 1972] стала расти после 1955 г., достигла максимума в 1961 г. и, по-видимому, придет к норме, если не последуют новые взрывы, лишь к тридцатым годам будущего века. Опасен и другой радиоактивный изотоп — Pb^{210} с периодом полураспада 21 год. Отмечено резкое увеличение его в атмосфере.

Выше говорилось о непрерывном увеличении запыленности атмосферы. Что это значит? Из чего состоит атмосферная пыль в наши дни? В атмосфере, которой мы дышим, ныне можно найти все что угодно. Несколько лет назад рентгенографическим методом был исследован воздух США, Канады, Аляски, Индии, Ирака и других стран. Повсеместно в воздухе обнаружены: кварц, плагиоклаз, слюда, амфиболы, тальк, реже

кальцит, доломит, каолин, монтмориллонит, пироксен, анатаз, рутил, кристобалит, алунит [Windom H. et al., 1967 г.].

Пыль в атмосферу Земли поступала и раньше. Известно, что ежегодно на Землю падает не менее 10 000 т космической пыли. Особенно много пыли выбрасывают вулканы. А ведь только последние 100 лет в активном состоянии находились 3690 вулканов, при этом имело место 1646 извержений, а из них 1526 со взрывами, сопровождавшимися порой гигантскими выбросами, как у Катмай (Аляска, 1912 г.), Бали (Индонезия, 1963 г.) или Сент-Хелен (Канада, 1980 г.).

Биосфера за минувшие миллиарды лет приспособилась к вулканическим эксгалациям, и не о них, конечно, идет речь. Речь идет о запыленности атмосферы продуктами антропогенной деятельности ноосферы, о выбросах в атмосферу чуждых биосфере веществ, которые биосферой не утилизируются. К числу таких веществ, повсеместно загрязнивших воздух, относится тальк. Количество талька в атмосфере резко возросло после 1940 г., когда во всем мире началось массовое употребление инсектицидов. В инсектицидах тальк является, как известно, основным наполнителем. А общее производство пестицидов в год во всем мире, по данным ООН, ныне достигло 600 млн. т!

В атмосфере Земли за последние 50 лет произошли и другие серьезные изменения. Так, например, стало известно, что двигатели самолетов, выбрасывая на высоте 20—25 км массу окислов азота, разрушают озоновый слой, защищающий биосферу Земли от губительного ультрафиолетового излучения Солнца. Уничтожение озона при этом идет по схеме $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$.

Опасным и пока не оцененным должным образом является тепловое загрязнение атмосферы. Оно связано с непрерывно растущим сбросом тепла в окружающую среду в процессе многообразной человеческой деятельности — производственной и бытовой. О размерах производства тепла на Земле можно судить по данным табл. 21.3.

Итак, к изменениям антропогенного происхождения в атмосфере в наше время относятся: все возрастающее поступление

ТАБЛИЦА 21.3
Производство тепла на Земле в результате
человеческой деятельности, 10^{12} кВт·ч

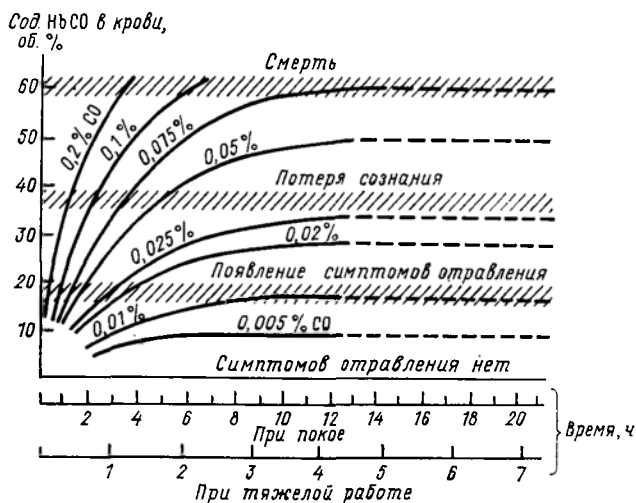
Источник тепла	[Holmes, 1960 г.]	Данные ООН, 1967 г.	[Darmstadter, 1980 г.]
Твердое горючее	23	17,39	28,9
Жидкое горючее	20	17,74	37,0
Горючий газ		8,7	19,9
Гидроэнергетические станции	0,6	1,0	1,90
Атомные станции	0,005	0,12	1,89

индустриального тепла; изменение состава атмосферы (потеря O_2 и N_2 , увеличение CO_2); сброс в атмосферу экологически вредных газов (CO , H_2S , SO_2 , NO , NO_2 и др.); загрязнение атмосферы минеральной пылью, свинцом, радиоактивными изотопами, ДДТ и другими экологически вредными веществами; разрушение озонового слоя и др. Их главная опасность состоит в том, что они являются пока необратимыми. Ноосфера наших дней пока еще не может их нейтрализовать.

Опасность, которую вызывают эти необратимые процессы, заставляет специалистов выступать против дальнейшего нарушения сложившихся в природе равновесий, против слепого «покорения природы», против конъюнктурной, «сиюминутной» выгоды в результате такой победы, против тех, кто все еще не понимает, что все природные ресурсы исчерпаемы, что самоочищающие способности природы ограничены, что нельзя у природы бесконечно брать, не возвращая ей рано или поздно взятого назад.

Акад. С. С. Шварц [1977 г., с. 367] в докладе на Юбилейной сессии АН СССР отмечал: «Около 50 млн. лет назад в атмосфере установилась современная концентрация кислорода и создалась строгая сбалансированность круговорота кислорода с круговоротом углерода. Таким путем была достигнута динамическая стабилизация биосферы как высшего уровня интеграции живой материи. Это обстоятельство должно быть подчеркнуто особо. Нам важно знать, с какой биосферой столкнулось человечество, выйдя на планетарный рубеж своего развития. Сотни миллионов лет поддерживала биосфера оптимальное соотношение важнейших для жизни элементов в атмосфере. Несколько десятков лет промышленной революции оказалось достаточно, чтобы его нарушить. Мне кажется, что один этот факт говорит о проблеме «Человек и биосфера» больше тысячи примеров локальных экологических конфликтов» (разрядка моя.— В. Б.).

В балансе и CO_2 и O_2 в атмосфере важная роль принадлежит Мировому океану. По данным А. А. Геодекяна [1970], жизнь ассимилирует в год в среднем 126 млрд. т CO_2 в океане и только 20 млрд. т CO_2 на суше. Точно так же и поглощение CO_2 хлорофиллом на свету по известной реакции $6CO_2 + 6H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6O_2 + 688$ ккал, генерирующее практически всю массу O_2 атмосферы, происходит в значительной степени за счет биомассы океана. В обменном состоянии между атмосферой и океаном, т. е. в «дыхании» океана участвует 100 млрд. т CO_2 . Не случайно поэтому Мировой океан в гл. 20 был назван «легкими» нашей планеты. Но мы видели: «легкие» эти больны, и состояние их непрерывно ухудшается. Известно также, что загрязнение атмосферы промышленными газами снижает энергию фотосинтеза на порядок значений [Шварц С. С., 1977].



21.2. Токсичность окиси углерода по Франке [1973 г.].

Ухудшающееся состояние атмосферы можно видеть и в другом. Вместе с CO_2 тепловыми станциями, промышленностью, автотранспортом в воздух выбрасываются десятки других вредных и особо вредных ингредиентов. Количество их в атмосфере непрерывно растет, и, как это теперь стало известно, вместе с этим растет число тяжелых и весьма тяжелых заболеваний людей во всех странах Мира.

Вот что пишут по этому поводу специалисты: «Загрязнение атмосферного воздуха нарастает во всем мире, особенно в больших городах, и вызывает всеобщую тревогу. Однако до сих пор обращалось сравнительно мало внимания на то, что в загрязнении воздуха имеются канцерогенные вещества... Вырисовывается круговорот канцерогенных веществ в окружающей человека среде. Они могут попасть в воду, в растения и таким образом в корма сельскохозяйственных животных, а через последних и непосредственно в пищу человека» [Шабад Л., 1973 г.].

А вот что пишут зарубежные ученые В. Гибель и Т. Шрамм (ГДР) [Эврика, 1973 г., с. 228]: «К самой значительной канцерогенной группе... относится примерно 200 соединений ароматических углеводородов, среди которых особенно широко распространены 3,4-бензпирен. Неистощимым источником этого вещества служат отработанные газы заводов и фабрик, домашних кухонных плит, автомобилей, локомотивов, самолетов... Рак наложил на человека высокую контрибуцию. Если сто лет назад от рака умирал каждый тридцатый, а в 1920 г. — каждый пятнадцатый, то ныне злокачественные опухоли уносят из жизни

каждого пятого жителя нашей планеты. После сердечно-сосудистых заболеваний рак самая частая причина смерти».

Воздействие на организм человека многих веществ, сбрасываемых в атмосферу, пока, к сожалению, остается неизвестным. Но как только это воздействие становится известным, оно оказывается, как правило, неблагоприятным для человека (фиг. 21.2).

Наше государство расходует огромные средства на очистку воздушного бассейна страны. Ежегодные капиталовложения на эти цели составляют уже сотни миллионов рублей и продолжают расти. В этих условиях геохимикам, как и всем природопользователям, надлежит неустанно думать об уменьшении сброса техногенных примесей в атмосферу, об улучшении ее состояния, о повышении чистоты атмосферного воздуха.

ГЕОХИМИЯ БИОСФЕРЫ

Человечество как живое вещество неразрывно связано с материально-энергетическими процессами определенной геологической оболочки Земли — с ее биосферой... Оно не может физически быть от нее независимым ни на одну минуту.

В. И. Вернадский, 1965

Понятие о биосфере введено в биологию в начале XIX в. великим французским натуралистом Ж. П. А. Ламарком (1744—1829), а в геологию — известным австрийским ученым Э. Зюссом в 1875 г. В современном глубоком понимании химического строения биосферы Земли и ее окружения выдающаяся роль принадлежит В. И. Вернадскому. Развивая идеи своего учителя В. В. Докучаева, он подошел вплотную к пониманию биосферы как специфической оболочки Земли в 1916 г., но затем ему потребовалось еще почти 30 лет для глубокого осмысления многочисленных данных, накопленных геологией, палеонтологией, биологией, геохимией, и философского обобщения этих данных в виде учения о планетарной геохимической роли живого вещества, о его развитии и о вершине этого развития — ноосфере (сфере разума).

В понятие биосферы в наше время вкладываются два ее толкования:

1) биосфера — это оболочка Земли, заселенная жизнью, она охватывает часть литосферы (почвы), часть гидросферы (реки, озера, моря, океаны) и часть атмосферы (тропосферу).

2) биосфера — это сумма живого вещества Земли (бактерий, микроорганизмов, растений, животных).

Оба эти толкования, к сожалению, страдают неопределенностью характеристик, ибо они не дают четких и количественных границ проявления важнейших биогеохимических свойств жизни: «всюдности», «растекания» и «давления», — как их определил Вернадский. В самом деле, говоря о «всюдности», мы пытаемся определить границы условия жизни. Но где проходят эти границы? Микроорганизмы живут на поверхности снега в высочайших горах и могут существовать под палящими лучами солнца в пустынях. Микробы обнаружены в океанических впадинах на глубинах 10—11 км и в стратосфере, где на высотах 48—85 км уже известно четыре вида грибов и два вида неспорообразующих бактерий. Микроорганизмы существуют в горячих источниках при 70—75 °С, а другие из них были обнаружены на Луне, куда их занесли американские космические корабли.

«Растекание» жизни выражается в том, что из весьма ограниченного числа простейших организмов за 3,5 млрд. лет сформировались и обособились, тыс. видов: из растений — 70—100 грибов и 150—300 покрытосеменных, а из животных — 750 насекомых, 40—100 моллюсков, 60—70 позвоночных. Таков ныне в основном состав биосферы Земли.

«Всюдность» и «растекание» жизни имеют своим следствием непрерывно растущее «давление» жизни на среду обитания, на природу в целом. А «давление» жизни на среду обитания вызывает ответное противодействие среды на породившую это давление жизнь. Здесь мы сталкиваемся со своеобразным проявлением в биосфере уже известного нам принципа Ле Шателье. Конечным результатом непрерывно растущего давления жизни являются экологические кризисы. Они многообразны и известны давно.

Экологические кризисы могут носить локальный, региональный и глобальный характер. Возможно, что именно к числу глобальных следует отнести вымирание археоциат в среднем кембрии, трилобитов и граптолитов в позднем силуре, угасание амфибий в поздней перми и многие другие загадочные события в животном и растительном мире далекого прошлого.

Особенностью экологических кризисов последних 25 млн. лет является их антропогенная природа. Главной причиной возникновения локальных, региональных и глобальных кризисов становится человек, его природопреобразующая деятельность.

И. П. Герасимов и М. И. Будыко [1974 г., с. 83] приводят пример такого кризиса: «...Период палеолита в умеренных широтах завершился крупным экологическим кризисом антропогенного происхождения, в ходе которого человек уничтожил многие виды животных — важнейший источник питания — и поставил тем самым под угрозу свое дальнейшее существование». Этот кризис заставил человека в неолите перейти к животноводству и примитивному земледелию.

Итак, экологические кризисы на нашей планете не новость. Новым оказалось другое. Высшее порождение жизни на Земле — ноосфера с присущими ей свойствами живого — «всюдности», «растекания», «давления» — все сильнее и быстрее нарушает давно сложившиеся равновесия между геосферами Земли, а времени для восстановления нарушенных равновесий у земной природы оказывается все меньше и меньше. Отсюда следует главный итог: во всех геосферах Земли, как было показано выше, в природе в наши дни всюду растет число необратимых процессов. Но необратимость процессов в биосфере и жизнь — понятия взаимоисключающие, несовместимые. Поэтому непротиводействие нарастанию необратимых процессов в биосфере заключает в себе реальную угрозу жизни на Земле.

Биосфера — сложнейшая по составу и строению оболочка Земли. Вернадский показал, что биосферу можно и должно изучать в разных аспектах:

— в собственно биогеохимическом, вскрывая роль живого вещества в распределении и поведении атомов в биосфере и в ее структурах;

— в пространственно-временном, исследуя эволюцию жизни на Земле;

— в информационном, изучая принципы организации и управления живого вещества в биосфере;

— в энергетическом, исследуя связь жизни с эндогенными и экзогенными источниками энергии;

— наконец, в ноосферном, т. е. изучая глобальное воздействие человека на планету и космос и постоянно помня, что человек уже сам превратился в геологическую силу.

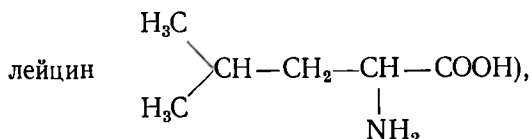
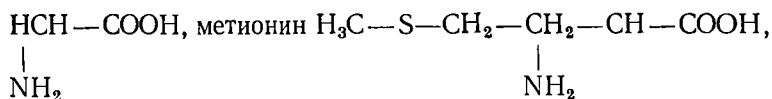
Каждый из этих аспектов получил в последние десятилетия новое и порой неожиданное толкование. Так, например, накапливаются данные, свидетельствующие о том, что сущность жизни в энергетическом аспекте состоит в постоянной борьбе с энтропией. Способность живого вещества непрерывно строить, создавать порядок из хаотически движущихся атомов и молекул, по-видимому, является главным отличием живого от неживого. Но создание порядка из хаоса есть противодействие энтропии. Уменьшение энтропии живых существ в соответствии с законами термодинамики происходит за счет увеличения энтропии окружающей среды. Таким образом, «живые организмы как бы питаются отрицательной энтропией, извлекая ее из окружающей среды и увеличивая этим возрастание положительной энтропии в ней», — заметил однажды Э. Шрёдингер.

«Именно в способности живого создавать порядок из хаотического теплового движения молекул, — пишет акад. В. А. Энгельгардт, — состоит наиболее глубокое, коренное отличие живого от неживого. Тенденция к упорядочению, к созданию порядка из хаоса есть не что иное, как противодействие возрастанию энтропии».

В основе учения В. И. Вернадского о биосфере лежат представления: 1) о планетарной геохимической роли живого вещества, выражающейся в составе, массе и энергии; 2) об организованности биосферы в результате сложной геологической истории Земли.

Вещество биосферы, по Вернадскому, состоит из живого вещества, биогенного вещества, радиоактивного вещества, рассеянных атомов, вещества космического происхождения. Общим свойством жизни является присутствие в живом веществе активных белковых молекул. С химической точки зрения живое и биогенное вещество биосферы представлено спиртами (напри-

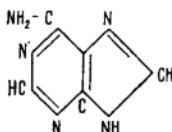
мер, C_2H_5OH), жирными кислотами (например, CH_3COOH), аминокислотами, являющими собой основу белка (например, глицин



и пуринами*. Последние являются составными частями нуклеиновых кислот** (например, аденин, гуанин, урацил, цитозин). Из названных органических соединений образуются сложные молекулы углеводов, белков, жиров и нуклеиновых кислот. Состав их приведен в табл. 22.1.

Синтез и распад органических соединений идет ступенчато с поглощением и соответственно выделением энергии. Так, поглощение на свету хлорофиллом CO_2 и образование глюкозы и O_2 идет по реакции $6 CO_2 + 6 H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 + 688 \text{ ккал}$, т. е. с поглощением значительной энергии. В противоположном процессе — дыхании, т. е. при образовании CO_2 , эта энергия освобождается и превращается в тепло и механическую работу. В ходе длительной геологической истории развития жизни на Земле эффект фотосинтеза превысил эффект дыхания, в результате энергия, поглощенная при фотосинтезе, могла накапливаться в виде торфа, угля, нефти, газа. Ноосфера, как мы видели в предыдущей главе, вносит в этот естественный процесс серьезные коррективы.

* Пуриновое основание аденин имеет формулу



** Нуклеиновые кислоты — важнейшие биологически активные биополимеры. Они содержатся в каждой клетке всякого живого организма. По наличию главным образом в ядрах или плазме клеток подразделяются на дезоксирибонуклеиновые (ДНК) — в ядре и рибонуклеиновые (РНК) — в цитоплазме — кислоты. Цепи нуклеиновых кислот содержат от нескольких десятков до многих тысяч нуклеотидных остатков, расположенных линейно в определенной последовательности, специфичной для данной ДНК или РНК. Таким образом, нуклеиновые кислоты представлены огромным числом индивидуальных соединений. Биологическая роль нуклеиновых кислот состоит в хранении, реализации и передаче наследственной информации, «записанной» в молекулах нуклеиновых кислот в виде последовательности нуклеотидов — так называемого генетического кода.

ТАБЛИЦА 22.1

Средний химический состав белков,
жиров и углеводов [Rogers С. G., 1938 г.], масс. %

Элемент	Белки	Жиры	Углеводы
O	22,4	17,90	49,38
C	51,3	69,05	44,44
H	6,9	10,00	6,18
P	0,7	2,13	
N	17,8	0,61	
S	0,8	0,31	
Fe	0,1		
Сумма	100,00	100,00	100,00

В чем же состоят биогеохимические функции живого вещества? Они многообразны. Важнейшими из них являются:

1) концентрационные, состоящие в аккумуляции живыми организмами химических элементов из внешней среды. Таковы по своей природе грандиозные толщи осадочных карбонатных пород, диатомиты, трепела, слои инфузорных скоплений, месторождения угля, нефти, газа, фосфоритов, графита, шунгита и других биогенных скоплений. Вернадский имел все основания производные этих скоплений — сланцы, мраморы, граниты и другие образования назвать продуктами «былых биосфер» Земли;

2) окислительно-восстановительные, связанные с переменой валентности атомов при биохимических процессах. Таковы, по видимому, скопления железных и марганцевых руд докембрия, современные отложения железо-марганцевых конкреций на дне Тихого и Атлантического океанов, образование дерновых, болотных, озерных бобовых руд и др. Здесь важно отметить, что многовалентные атомы Fe, Mn, Cr, S и других элементов в результате многих тысяч реакций окисления и распада вещества Земли поглощали гигантские количества O_2 , а жизнь продолжала и продолжает его воспроизводить;

3) газовые, связанные с биохимическими превращениями живого вещества и новообразованиями газовых продуктов — H_2O , CO_2 , H_2S , NH_4 , CH_4 , H_2 , O_2 , N_2 и др. Газы атмосферы (N_2 , O_2 , CO_2) и значительная часть природных вод — прямой результат реализации газовых функций живого вещества биосферы;

4) корреляционные, выражающиеся в том, что судьбы Si, Ca, Mn, Fe и некоторых других элементов в течение почти 4 млрд. лет теснейшим образом переплетались с судьбами биосферы Земли.

Сказанным функции живого вещества, конечно, не исчерпываются. Живое вещество в форме мыслящего интеллекта открыло, открывает и еще больше откроет в будущем путей и способов концентрации и рассеяния атомов и их соединений, превращений одних элементов в другие, создаст новые, еще неизвестные человеку структуры и виды организации живого вещества, разумные методы извлечения и наиболее рационального использования заключенной в атомах и окружающей среде энергии и многое, многое другое, о чем мы пока еще и не догадываемся.

СОСТАВ БИОСФЕРЫ

Оценить биосферу мерой и числом нелегко. Она находится в состоянии непрерывного движения и изменения. Биосфера в целом постоянно изменяется в силу естественной эволюции, состав живого вещества изменяется по широте от тропиков к полюсам и по вертикали — и в толще океанических вод, и в разрезе населенных жизнью слоев земной коры. Состав биосферы изменяется в зависимости от сезонности, от глобальных изменений климата, от мощных всплесков солнечной и космической радиации, а в наши дни могучим фактором изменения биосферы стала природопреобразующая деятельность людей и техногенез. И все же попытки дать количественную оценку биосферы и ее продуктивности были сделаны многими исследователями (В. И. Вернадский, А. П. Виноградов, Х. Борхерт, Дж. Хатчинсон, С. С. Шварц, В. В. Ковальский, В. А. Ковда, А. А. Геодекян и др.).

Так, по данным В. Г. Богорова, биомасса всех растительных организмов океана равна $1,7 \cdot 10^9$ т, а биомасса животных в океане $32,5 \cdot 10^9$ т. На суше основную массу живого вещества дают леса. Сухое вещество их составляет $300 \cdot 10^9$ т. Животные почв суши дают примерно $0,5 \cdot 10^9$ т сухого вещества.* Фитомасса хвойных лесов достигает 200 т/га, а годовая продукция 6 т/га, т. е. около 3 %. Фитомасса луговых степей 23 т/га, а годовая продукция — 10 т/га, что составляет уже 43 %. В целом растения Земли при помощи фотосинтеза создают около $200 \cdot 10^9$ т органического вещества, причем 90 % этого количества вырабатывают водоросли и лишь 10 % — наземные растения [Тамбиев А., 1971 г.]. Таким образом, живое вещество Земли в нормальных условиях может ежегодно себя репродуцировать.

Х. Борхерт [Borchert C., 1951 г.] оценил общую массу живущих на Земле организмов примерно в $3 \cdot 10^{11}$ т, что близко совпадает с приведенными данными. К. Ранкама и Т. Сахама

* Коэффициент перехода от сухого органического вещества к сырому примерно равен 6.

показали, что по сравнению с другими периферийными оболочками Земли масса биосферы очень невелика. Так, если принять ее массу за единицу, то масса атмосферы Земли превысит ее в 300, а гидросфера — в 69 100 раз.

И несмотря на это, роль биосферы в перемещении вещества планеты грандиозна. С. С. Шварц [1977] показал, что ежегодная продукция живого вещества равна примерно $380 \cdot 10^9$ т. Биосфера извлекает при этом более $300 \cdot 10^9$ т CO_2 из воздуха, $5 \cdot 10^9$ т азота — из почвы и $(10 \div 15) \cdot 10^9$ т других элементов минерального питания. Роль биосферы в перераспределении вещества планеты видна и из такого сопоставления: содержание воды в тканях живых организмов почти в 5 раз превышает содержание воды во всех реках земного шара.

Некоторые исследователи в связи с этим полагают, что при средней продолжительности жизни организма 1 год и при постоянстве массы биосферы в течение последних 500 млн. лет биосфера была способна пропустить через себя массу вещества, равную массе Земли.

Глобальная геохимическая роль живого вещества выражается в том, что в результате жизнедеятельности биосферы, по подсчетам О. П. Добродеева [1974 г.], биомасса океана* обновляется за 33 дня, фитомасса суши — за 14 лет, а вся биомасса Земли в целом — за 8 лет. В свою очередь, растения суши и фитопланктон океана обновляют всю углекислоту в атмосфере за 6,3 года, а всю углекислоту атмосферы и гидросферы, вместе взятых,** за 400 лет. Кислород атмосферы обновляется живым веществом биосферы за 5800 лет.

Элементный состав биосферы в силу ее изменчивости и многообразия оценить очень трудно. Это можно иллюстрировать следующим примером. По С. С. Шварцу [1977], общее количество одних лишь насекомых на Земле составляет 10^{18} единиц. А ведь элементный состав их, конечно, не одинаков. То же самое можно сказать о сотнях тысяч видов растений, десятках тысяч видов моллюсков, птиц и т. д. Элементный состав изучен пока у ограниченного числа растений и животных, и поэтому обобщающая картина состава живого вещества — дело будущего. В настоящее время можно привести следующие данные. В различных организмах ныне уже установлено более 60 элементов, при этом для большей части роль их мало выяснена или совсем неизвестна. Это так называемые микроэлементы.

Сравнение средних составов живого вещества растений, животных и бактерий дано в табл. 22.2.

* Основная масса живого вещества в океане представлена фито- и зоопланктоном. Он населяет океан от поверхности до 200 м глубины и составляет примерно 9/10 биомассы океана.

** Углекислоты в атмосфере и гидросфере содержится $14 \cdot 10^{13}$ т.

ТАБЛИЦА 22.2

Среднее содержание элементов в организмах [Bowen I. S., 1966 г.],
мг на 100 г сухого вещества

Элемент	Растения		Животные		Бактерии
	морские	наземные	морские	наземные	
C	34 500	45 400	40 000	46 500	54 000
O	47 000	41 000	40 000	18 600	23 000
N	1 500	3 000	7 500	10 000	9 600
H	4 100	5 500	5 200	7 000	7 400
Ca	1 000	1 800	150—2000	20—8500	510
Mg	520	320	500	100	700
Na	3 300	120	400—4800	400	460
K	5 200	1 400	500—3000	740	11 500
P	350	230	400—1800	1700—4400	3 000
S	1 200	340	500—1900	500	530
Cl	470	200	500—9000	280	230
Si	150—2000	20—500	7—100	12—600	18
Fe	70	14	40	16	25
Cu	1	1,4	0,4—5	0,24	4,2
Zn	15	10	0,6—150	16	
Cd	0,04	0,06	0,015—0,3	≤0,05	
Sr	26—140	2,6	2—50	1,4	
F	0,45	0,005—4	0,2	15—50	
Br	74	1,5	6—100	0,6	
I	3—150	0,042	0,1—15	0,043	
Mn	5,3	63	0,1—6	0,02	
Co	0,07	0,05	0,05—0,5	0,003	
Ni	0,3	0,3	0,04—2,5	0,08	
Cr	0,1	0,023	0,02—0,1	0,0075	
Mo	0,045	0,09	0,06—0,25	0,02	
Se	0,08	0,02	—	0,17	
V	0,2	0,16	0,014—0,2	0,015	
B	12	5	2—5	0,05	
Al	6	50 (0,05—400)	1,5	0,4—10	
Be	0,0001	<0,01	—	0,00003—0,0002	
Ba	3	1,4	0,02—0,3	0,075	
Li	0,5	0,01	0,1	<0,002	
Rb	0,74	2	2	1,7	
Cs	0,007	0,02	—	0,0064	
Ti	1,2—8	0,1	0,02—2	0,02	
Ga	0,05	0,006	0,05	<0,0006	
As	3	0,02	0,0005—0,03	≤0,02	
Ag	0,025	0,006	0,3—1,1	0,0006 (?)	
Au	0,0012	<0,00005— 0,0002	0,00003— 0,0008	0,000023 (?)	
Hg	0,003	0,0015	—	0,0046	
Zr	≤2	0,064	0,01—0,1	<0,03	
Sn	0,1	<0,03	0,02—2	<0,015	
Sb	—	0,006	0,02	0,0006	
La	1	0,0085	0,01	0,00001	
W	0,0035	0,007	0,00005—	?	
Pb	0,84	0,27	0,05	0,2	
Bi	—	0,006	0,004—0,03	0,0004	
U	—	0,0038	—	0,0013	
Hf	<0,04	<0,001	—	0,004	

ТАБЛИЦА 22.3

**Содержание химических элементов в организме
млекопитающих [Ковальский В. В., 1970]**

Содержание элементов, % на сухое вещество	Группы элементов		
	Незаменимые	Роль мало выяснена	Роль неизвестна
10 ⁻¹	O, C, H, N, Ca		
1—10 ⁻¹	P, K, Cl, S, Na		
10 ⁻¹ —10 ⁻²	Mg		
10 ⁻² —10 ⁻³	Zn, Fe	Sr	Li, Cs
10 ⁻³ —10 ⁻⁴	Cu	Cd, Br	Sn
10 ⁻³ —10 ⁻⁵	I	F	Al, Ba, Cr
10 ⁻⁴ —10 ⁻⁵	Mn, V	B, Si	Rb, Ti
10 ⁻⁴ —10 ⁻⁶	Mo		Ag, Pb
10 ⁻⁴ —10 ⁻⁷		Be	Ga, Ce, As,
10 ⁻⁵ —10 ⁻⁶	Co	Ni	Hg, Bi
			Sb, U
10 ⁻⁵ —10 ⁻⁷	Se		Th
10 ⁻⁶ —10 ⁻⁷			Ra
10 ⁻¹¹ —10 ⁻¹²			

Содержание химических элементов в организме млекопитающих показано в табл. 22.3. Сравнение среднего состава живого вещества человека и растения из семейства бобовых (люцерны) приведено в табл. 22.4. И наконец, сравнение содержания некоторых химических элементов в земной коре, почвах и растениях можно видеть из данных табл. 22.5.

Из приведенных сравнений следует, что важнейшими биогенными элементами являются: O, составляющий 70 % массы организмов, C (18 %) и H (10 %). Оставшиеся 2 % приходятся на Ca, N, K, P, Mg, S, Cl, Na и Fe. В. В. Ковальский [1970] пишет: «Эти элементы входят в состав всех живых организмов, составляют их основную массу и играют большую роль в процессах жизнедеятельности».

ТАБЛИЦА 22.4

**Средний состав человека и растения
[Rankama K., Sahama Th. G., 1952 г.],
% сухого вещества**

Элемент	Человек	Люцерна	Элемент	Человек	Люцерна
C	48,43	45,37	Na	0,65	0,16
O	23,70	41,04	K	0,55	0,91
N	12,85	3,30	Cl	0,45	0,28
H	6,60	5,54	Mg	0,10	0,33
Ca	3,45	2,31			
S	1,60	0,44			
P	1,58	0,28	Сумма	99,96	99,96

Среднее содержание некоторых элементов
в земной коре, почвах и организмах
[Виноградов А. П., 1970 г.], масс. %

Элемент	Земная кора (осадочные породы)	Почвенный покров	Организмы (растения)
B	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
C	1,0	2,0	18,0
N	$6 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}	$3 \cdot 10^{-1}$
O	52,8	49,0	70
F	$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-5}
Na	0,66	0,63	$2 \cdot 10^{-2}$
Mg	1,34	0,63	$7 \cdot 10^{-2}$
Al	10,45	7,1	$2 \cdot 10^{-2}$
Si	23,8	33,0	$1,5 \cdot 10^{-1}$
P	$7 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$
S	$3 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
Cl	$1,6 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	10^{-2}
K	2,28	1,36	$3 \cdot 10^{-1}$
Ca	2,53	1,37	$3 \cdot 10^{-1}$
Ti	0,45	$4,6 \cdot 10^{-1}$	10^{-4}
Mn	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	10^{-3}
Fe	3,3	3,8	$2 \cdot 10^{-2}$
Cu	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Sr	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	10^{-4}
Zr	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	10^{-4}
I	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-5}
Ba	$8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-4}
U	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$

Вернадский показал, что элементы, постоянно присутствующие в живых организмах, выполняют вполне определенные жизненные функции. Содержание же их в организмах зависит не только от видового состава, но и от химизма среды обитания, состава пищи, экологических особенностей организма и других факторов.

Так, элементы, образующие легкорастворимые соединения в почвах, вызывает активную биологическую реакцию у произрастающей здесь флоры. Имеет значение и форма нахождения элемента в среде. Если среда (щелочная, нейтральная, кислая) способствует образованию растворимых соединений, организмы такие соединения ассимилируют. И наоборот, труднорастворимые соединения Ti, Zr, Hf, Th, Sn, Pt и других элементов в организмах не накапливаются, и жизнь в своем развитии приобрела способность обходиться без них. Стало известно и то, что при недостаточном или избыточном поступлении в организм биогенных элементов возникают биогеохимические эндемии — местные заболевания растений и животных, вызванные нарушениями биогеохимических процессов поступления и усвоения биогенных элементов. В ряде случаев, однако, организмы могут

в такой степени приспособиться к высоким содержаниям определенных элементов в окружающей среде, что становятся своеобразными биогеохимическими эндемиками. Так, галмейная фиалка растет на почвах, богатых Zn, серпентинитовый папоротник — на почвах, богатых Ni и Cr, смолевка кобальтовая — возле медных месторождений, селеновый астрагал — на почвах, богатых Se. Таким образом, очень часто растения, животные и микроорганизмы становятся своеобразными биоиндикаторами химизма среды обитания, и в связи с этим широко используются при *биогеохимических методах поисков полезных ископаемых*.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ ЖИЗНИ НА ЗЕМЛЕ

Многочисленные данные говорят о том, что жизнь на Земле зародилась в океане. Акад. С. С. Шварц [1977 г., с. 375] имел основания в связи с этим сказать: «Химизм нашей крови в значительной степени отражает химию океана. В своем организме мы несем память об условиях зарождения жизни».

Между моментом зарождения жизни и временем, когда эта жизнь оставила о себе первые следы, прошли сотни миллионов лет. Поэтому даже остатки древнейших бактерий в кремнистых сланцах на северном берегу оз. Верхнего (США), датированные возрастом $1,9 \cdot 10^9$ лет, и отпечатки загадочных водорослей в известняках Зимбабве с возрастом $2,6 \cdot 10^9$ лет, конечно, далеки от времени зарождения самой жизни.

Основные этапы возникновения жизни рисуются следующим образом. В космическом пространстве, как мы видели, найдется многие десятки, а может быть и сотни, органических молекул различного состава. Их возникновение происходит, конечно, при определенных условиях температуры, давления, влажности, радиации во многих местах пространства Солнечной системы и, вероятно, на ее планетах. Но лишь на Земле в те отдаленные времена оказались условия, благоприятные для *отбора и сохранения* наиболее устойчивых, способных к дальнейшему усложнению органических молекул. А. Тамбиев (1971) отмечает, что для построения любого сложного органического соединения живых организмов нужно всего лишь 29 исходных мономеров: 20 аминокислот, 5 азотистых оснований, глюкоза и жиры. Период отбора устойчивых, самоусложняющихся органических молекул, период, который можно было бы назвать этапом *химической эволюции абиогенного органического вещества*, был весьма длительным. Предполагают, что он продолжался около 1 млрд. лет.

В этот длительный отрезок времени органические молекулы, составлявшие «первичный бульон» океана, совершали бесчисленные переходы из гидросферы в атмосферу и обратно, усложняя свой состав и структуру за счет присоединения N, P, S и других элементов. Образовавшиеся в результате таких услож-

нений упорядоченные биополимеры — белки и нуклеиновые кислоты в какой-то момент оказались способными делиться, воспроизводить, копировать такие же или близкие к ним молекулы. При этом способность все более точно повторять себя в происходящих в «первичном бульоне» процессах нарастала во времени вместе с усложнением образующихся соединений. Не исключено, что процессы эти особенно интенсивно и эффективно протекали на поверхности взвешенных в «бульоне» частичек горных пород, кремнезема, глин, гидроокислов Al, Fe, Mn, где-то в прогреваемых солнцем прибрежных участках моря, в зоне прибоя, где морская пена, насыщенная взвесью ила обеспечивала резкое повышение концентрации реагирующих веществ — необходимого условия для очередного шага эволюции. В этих условиях возникли ферменты — белковые вещества-катализаторы, способствующие возникновению и распаду молекул, а в их числе нуклеиновых кислот.

Проявление способности к *самовоспроизведению*, к построению себе подобных у молекул нуклеиновых кислот на основе заключенной в них же самой информации («памяти») и было рождением жизни на Земле.

На этой стадии, как и на предыдущих, процессы формирования жизнеспособных молекул, конечно, бесчисленное число раз обрывались, и бесчисленное число раз возникали и развивались вновь. И здесь, как и в прошлом и в далеком будущем, справедливы мудрые слова Энгельса: «...сколько бы бесчисленных органических существ ни должно было раньше возникнуть и погибнуть, прежде чем из их среды разовьются животные со способными к мышлению мозгом, находя на короткий срок пригодные для своей жизни условия, чтобы затем быть тоже истребленными без милосердия, — у нас есть уверенность, что материя во всех своих превращениях остается вечно одной и той же, что ни один из ее атрибутов никогда не может быть утрачен и что поэтому с той же самой железной необходимостью, с какой она когда-нибудь истребит на Земле свой высший цвет — мыслящий дух, она должна будет его снова породить где-нибудь в другом месте и в другое время» [Маркс К., Энгельс Ф. Соч. 2-е изд., т. 20, с. 363].

Первые организмы на Земле, вероятно, напоминали собой ныне всем известные бактерии или сине-зеленые водоросли. Это были, конечно, одноклеточные, без ядра, организмы — *прокариоты*. Прокариоты по существу являлись живыми молекулами. Уже 3 млрд. лет назад прокариоты древнего океана, соединяясь между собой, непрерывно и все быстрее совершенствуя состав и структуру, дали начало образованию одноклеточных организмов с ядром внутри клетки и сложными оболочками-мембранами — эукариотам, а затем, после объединения одноклеточных в многоклеточные, и всему многообразию проявления жизни на Земле (фиг. 22.1).

Как уже отмечалось выше, с возникновением фотосинтеза в атмосфере Земли стал поступать O_2 . Предполагается, что многоклеточные организмы — *Metazoa* получили возможность формироваться, когда содержание O_2 в атмосфере достигло 1/100 современного. Этот уровень называют *точкой Пастера*. Атмосфера прошла точку Пастера не менее 1 млрд. лет назад.

Объединение одноклеточных организмов в многоклеточные — новый важный этап в развитии жизни. Многоклеточные морские организмы, развиваясь и совершенствуясь в течение многих миллионов лет, в одном случае, осев на дно, дали первые водоросли и кораллы, в другом — одели себя раковиной, защищавшей их от врагов и ударов о камни, в третьем — достигнув совершенства в плавании и ползании, дали первых медуз, а из их родственников образовались будущие черви. Морское дно покрыли актинии, губки, иглокожие, трилобиты, граптолиты. Жизнь становится хорошо известной нам по богатейшим палеонтологическим находкам и реконструкциям.

Эволюция жизни на всем ее пути управлялась, по Дарвину, великими и вечными законами. «Эти законы в самом широком смысле, — писал он, — Рост и Воспроизведение, Наследственность, почти необходимо вытекающая из воспроизведения, Изменчивость, зависящая от прямого или косвенного действия жизненных условий и от упражнения и неупражнения, Прогрессия размножения, столь высокая, что она ведет к Борьбе за жизнь и ее последствию — Естественному Отбору» [Дарвин Ч., 1939 г., с. 666]. Такими словами заключал свой гениальный труд о «Происхождении видов» Дарвин.

АНТРОПОГЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В БИОСФЕРЕ

Глубокие изменения происходят сейчас в биосфере. Они привлекают к себе внимание ученых разных направлений, государственных и общественных организаций, все более широких слоев населения. Объем экологических исследований и связанных с ними научных и научно-популярных публикаций в последние десятилетия возрос в такой степени, что даже важнейшая научная литература становится необозримой. Остановимся поэтому лишь на отдельных важных аспектах этой проблемы, отсылая интересующихся другими вопросами к соответствующим источникам.

А. П. Виноградов [1977 г.] писал: «С начала XX в. наука во всем мире развивалась подобно взрыву. Одно крупное открытие следовало за другим — радио, телевидение, ракетная техника, использование атомной энергии, космические полеты, молекулярная биология, открытия в астрономии и т. д.»

Но открытия эти несли с собой и новые формы «давления» жизни на окружающую природу и на саму жизнь. В самом деле. Бурно растущий автотранспорт — это отравленный воздух

городов. Гигантские гидроэлектростанции и тянущиеся от них ЛЭП — это массовая гибель рыбы и птиц. Могучие по своей эффективности инсектициды — это уничтожение вместе с вредителями многих ценных насекомых и животных. И т. д. и т. п.

Вернадский, как уже говорилось, особо отмечал высокую организованность живого вещества. Но высокая степень организации живого вещества делает его в то же время весьма уязвимым от всякого рода изменений и загрязнений окружающей среды. «Одно из уязвимых звеньев в цепи жизни,— пишет акад. Н. Дубинин [1975 г., с. 54],— которое может быть атаковано загрязнениями среды,— воспроизведение генетической информации... Доказано, что генетическая информация нарушается под влиянием так называемых мутагенов. Ими служит влияние радиации, активных химических веществ — таких, как алкилирующие соединения, ядохимикаты, пестициды и многие другие. Среда, окружающая человека, все более насыщается этими веществами... В целом можно сказать, что если до сих пор много говорилось и говорится о грозящей экологической катастрофе, то сейчас встает вопрос о предотвращении «генетической катастрофы».

Это серьезное предупреждение Дубинина может быть понято из следующего примера. Степень организованности живого вещества биосферы особенно высокого совершенства достигает в белковых структурах, несущих функции наследственности. Так, информация о подавляющем большинстве признаков взрослого кита массой $5 \cdot 10^7$ г, заложена в молекуле ДНК, содержащейся в оплодотворенном яйце кита, которая весит всего $5 \cdot 10^{-15}$ г. Здесь, как указывает А. А. Малиновский [1972], при наличии необходимых условий в процессе жизни индивида масса его возрастает на 22 порядка!

Мы только что видели, как ничтожно мала по своей массе сложная цепочечная молекула ДНК. Много ли звеньев в этой цепи надо заменить чуждыми ей атомами, чтобы генетический код был нарушен? А ведь человек, не задумываясь, вводит в обиход во всем мире ежегодно сотни тысяч новых искусственных соединений, не известных природе, не апробированных жизнью в процессе ее эволюции.

Жизнь на нашей планете увенчала себя созданием сферы разума — *ноосферы*.^{*} Учение о ноосфере — лебединая песня Вернадского! Ноосфера населена мыслящими существами — людьми. Их паразитические дела преобразили всю поверхность нашей планеты. Но взаимоотношения человека с породившей его природой никогда не были просты и однозначны. Очень часто и раньше, и особенно сейчас они принимают характер

* Ноосфера по определению Ю. П. Трусова [1974], — «сфера взаимодействия природы и общества, в пределах которой разумная человеческая деятельность становится главным, определяющим фактором развития...»

столкновения, острого конфликта между высшей формой жизни и формами жизни менее организованными, между жизнью вообще и средой ее обитания.

Вот несколько примеров. Дерево, его соки и плоды, древесина в целом сопровождают весь длинный путь развития человеческого общества. Человек научился делать из древесины более 25 тыс. различных предметов, необходимых в производстве, в быту. Но это вместе с тем привело к тому, что за годы жизни каждый человек планеты расходует на свои нужды 200 взрослых деревьев. И хотя лесов все еще остается 4 млрд. га, но несколько веков назад их было вдвое больше.

Акад. С. С. Шварц [1977] отмечает, что вековой дуб или граб имеет примерно 500 тыс. листьев общей площадью почти 1000 м². Листья эти перерабатывают в час около 2 кг СО₂ и, используя 5 ккал солнечной энергии, создают 1200—1300 г глюкозы.

И вот, по подсчетам ученых, только за человеческую историю площадь лесов на планете сократилась на 2/3. А ведь каждые 25 м² фотосинтезирующей поверхности листьев за один солнечный день дают дневное количество кислорода, необходимое человеку.

Вместе с лесами за последние 400 лет навсегда уничтожено более 150 видов зверей и птиц, в основном полезных человеку. Это так называемая «Черная книга» ноосферы. В «Красную книгу» ноосферы уже внесены свыше 600 видов птиц и млекопитающих, которые ныне грозит гибель. Только в СССР в «Красную книгу» животных, которым угрожает полное истребление, занесены 21 вид млекопитающих и 26 видов птиц. Не лучше обстоит дело и с растениями. В Белорусской ССР уже взяты под охрану 40 растений, в Эстонии — 50, в Литве — 177. А всего в СССР в «Красную книгу» растений пришлось занести около 600 видов!

А печать приносит все новые и новые печальные вести. Из столицы Кении, Найроби, сообщают, что в этой восточно-африканской стране в наши дни полное исчезновение грозит более 800 видам млекопитающих и птиц. Крокодилы, слоны, страусы, жирафы и антилопы — все они на глазах исчезают там, где беспредельно хищнически хозяйничает человек.

Только за последние десятилетия в Италии уже вымерло 32 вида птиц, в ФРГ — 17, в Бельгии — 6. А в целом только в Центральной Европе полное вымирание грозит 58 видам птиц, если здесь не будут приняты срочные, эффективные меры.

Глобальная природопреобразующая деятельность ноосферы вызвала гигантское перераспределение вещества планеты — добычу и концентрацию одних элементов и рассеяние других. В огромных масштабах ноосфера добывает и перерабатывает ныне руды цветных и редких металлов, необходимых промышленности, и, напротив, огромные массы соединений К, Р, N и сопутствующих им элементов рассеиваются на полях. Но такое антропогенное («ноосферное») перераспределение вещества литосферы, гидросферы и атмосферы вместе с очевидными благами несет в себе негативные следствия.

Дело в том, что Hg, Pb, As, Sr, F, Be, Mn, Al, Zn, Cd, Ni, Se, V, Cr, Ag, Cu, S, Co — элементы, обладающие токсичными свойствами, и в ряде случаев (Zn, Cd) — канцерогенными. Жизнь миллиарды лет избегала их. Ныне, накапливаясь в местах переработки руд и сброса промышленных отходов, они загрязняют среду, концентрируются в почве, растениях, грунтовых водах, атмосфере, в количествах, превышающих в десятки,

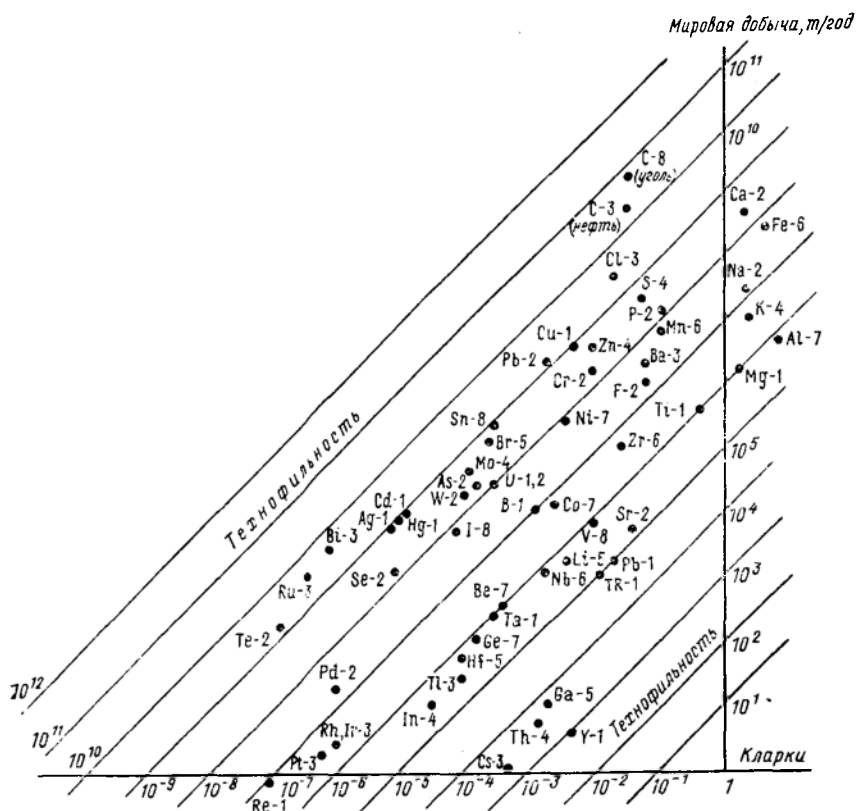
сотни и тысячи раз допустимые концентрации. Работами советских геохимиков в последние годы показано, что загрязнение окружающей среды токсичными химическими элементами в сущности является процессом образования техногенных ореолов рассеяния этих элементов в зонах влияния промышленных предприятий. Поэтому возле крупных заводов, фабрик, ТЭЦ, т. е. главным образом в городах, возникают своеобразные вторичные (антропогенные) месторождения химических элементов, отношение к которым, увы, не может быть безразличным. Участок ноосферы с техногенно повышенным или пониженным содержанием химических элементов против среднего (кларка) А. И. Перельман называет «техногенной геохимической аномалией». Они могут быть подразделены на положительные и отрицательные, локальные, региональные и глобальные, вредные, полезные и нейтральные. По геосферам, в которых они развиваются, их разделяют на литогеохимические, гидрогеохимические, атмогеохимические и биогеохимические. Наиболее технофильными элементами в наши дни являются С, Cl, Au, Bi, Pb, Hg, Al, Cu, Sb, Cd (фиг. 22.2).

Говоря об антропогенных изменениях в биосфере, рассмотрим один очень важный вопрос: обеспечена ли жизнь человека на нашей планете биоресурсами? Как ныне распределены биоресурсы в биосфере Земли?

Суммарный запас биоресурсов планеты $2,5 \cdot 10^{12}$ т. Прирост биомассы в год составляет по разным источникам $(2,4 \div 3,8) \cdot 10^{11}$ т — довольно внушительные цифры. Но 99 % живого вещества планеты составляют зеленые растения. А белок их, как источник питания, плохой, малосъедобный. Да мы еще портим его дополнительно. Как это происходит, можно видеть из следующего примера. В кедрах, растущих вдоль дороги у г. Сентервилл (штат Миссури, США), по которой перевозятся свинцовые руды, было установлено недавно резкое накопление ряда элементов по сравнению с содержанием их в почве. Так, если в почве содержание Pb не превышало 85 г/т, в кедрах оно оказалось 5800 г/т, т. е. в 70 раз выше. Аналогичным образом содержание Cu оказалось 29 и 180, Zn — 110 и 940, Cd — 0,81 и 12 г/т. Можно себе представить, какова ценность кедровых орехов Сентервилла как продуктов питания, если уже при 2000 г/т Pb в почве отмечаются случаи тяжелого отравления.

Дело, однако, не только в этом. Из общего количества живого вещества более половины (56 %) находится в тропиках. В поясе, где мы с вами живем, находится лишь 1 % биомассы планеты.

Долгие годы основные надежды возлагались на океан. В наше сознание упорно внедрялась идея о неограниченных биоресурсах океана, о необходимости освоить океан, победить его глубины. Но сейчас стало известно, что из Мирового океана в год можно добывать не более 100 млн. т белка. А это ровно



22.2. Технофильность элементов (по А. И. Перельману).

второе меньше того, что ныне дает суша. Океан же в целом пока дает человечеству немногим более 1 % пищи. Мы видели также, что уже происходит в океане сейчас. Что же будет, если мы начнем добывать руду и нефть со всего дна океана, если мы действительно и окончательно «победим» глубины океана?!

В. И. Ленин, гениально предвидя последствия необдуманной деятельности людей, писал, что человеческие проекты, не считающиеся с великими законами природы, приносят только бедствия. Конспектируя переписку Маркса и Энгельса, он выписал слова Маркса: «...культура,—если она развивается стихийно, а не направляется сознательно... оставляет после себя пустыню...»*

Биоресурсы планеты в ряде случаев стали катастрофически сокращаться. А население планеты непрерывно растет...

* К. Маркс, Ф. Энгельс. Соч., 2-е изд., т. 32, с. 45.

Но еще более остро встает на Земле проблема пресной воды. Мы видели, что вода — это жизнь. В растениях и животных вода составляет от 50 до 99 %. Потеря человеческим организмом 10 % воды переносится с величайшим трудом, при потере 15—20 % наступает смерть. Расход пресной воды — это, кроме всего прочего, показатель роста общей культуры человека, поэтому неизбежно с годами он будет расти.

В нашей стране за годы Советской власти расход воды на жителя увеличился в 13 раз. Сейчас в среднем по стране на 1 чел. в сутки расходуется более 160 л. В будущем предельно, видимо, будет 400 л. Но промышленность уже сегодня потребляет воды в 5 раз больше, чем ее расходуется на бытовые нужды. И беря воду чистой, промышленность очень часто возвращает воду природе испорченной. Если соотношение 5:1 сохранится, то в 2000 г. только промышленность СССР будет потреблять воды 650 млн. м³/сут, а в 2100 г. — 1 млрд. м³/сут, т. е. 1 км³/сут. Пресной же воды на Земле (без континентального льда), как мы знаем, всего навсего 0,5 млн. км³. Значит, только наша страна всю пресную воду Земли может израсходовать за 1—2 тыс. лет.

Можно, конечно, опреснять морскую воду. Ее на Земле в тысячи раз больше. Но это слишком дорого: опреснение 1 м³ морской воды требует ныне 10 кВт·ч электроэнергии. Такого количества свободной электроэнергии нет ни в одной стране.

Очень остро ставится в наше время вопрос о сохранении почв. Всем известно, что хорошие почвы — это обильное плодородие. Но почвы на нашей планете играют и другую, менее известную, но не менее важную роль. В почвенном покрове Земли, в ее гумусовой оболочке, сосредоточена основная доля живого вещества суши и его биогенной энергии. Отсюда экологическая система почвы — организм оказывается «одним из главнейших механизмов формирования биосферы, ее стабильности и продуктивности» в целом [Ковда В. А., 1974, с. 14].

На прошедшем в 1974 г. X Международном почвенном конгрессе было зафиксировано, что в результате глобальной природопреобразующей деятельности людей в настоящее время почвенный покров суши разрушается, теряется, деградирует с возрастающей скоростью. Подсчеты показывают, что в последние годы по тем или иным причинам в мире теряется до 6—7 млн. га почвы в год. В немалой степени сказанное относится и к нашей стране.

Таковы примеры, иллюстрирующие природопреобразующую деятельность человека на нашей планете. Уже из этих примеров видно, что деятельность эта действительно противоречива и последствия ее порой оказываются совершенно противоположны целям.

Великий Ленин предвидел это. Основное положение марксистской диалектики состоит в том, что «все грани в природе и

обществе условны и подвижны»,* что нет ни одного явления, которое бы не могло при известных условиях превратиться в свою противоположность. Мы часто забываем это ленинское указание и думаем, что наша миссия на Земле состоит в основном в покорении природы, что она сводится лишь к цепи непрерывных побед над нею.

Мы выучили наизусть известную формулу: «Мы не можем ждать милостей от природы, взять их у нее — наша задача» [Мичурин И. В., 1948 г.] и забыли более важное положение Энгельса, которое в «Диалектике природы» гласит: «Не будем, однако, слишком обольщаться нашими победами над природой. За каждую такую победу она нам мстит. Каждая из этих побед имеет, правда, в первую очередь те последствия, на которые мы рассчитывали, но во вторую и третью очередь совсем другие, непредвиденные последствия, которые очень часто уничтожают значение первых. Людям, которые в Месопотамии, Греции, Малой Азии и в других местах выкорчевывали леса, чтобы получить таким путем пахотную землю, и не снилось, что они этим положили начало нынешнему запустению этих стран, лишив их, вместе с лесами, центров скопления и сохранения влаги. . . И так на каждом шагу факты напоминают нам о том, что мы отнюдь не властвуем над природой так, как завоеватель властвует над чужим народом, не властвуем над ней так, как кто-либо находящийся вне природы, — что мы, наоборот, нашей плотью, кровью и мозгом принадлежим ей и находимся внутри ее, что все наше господство над ней состоит в том, что мы, в отличие от всех других существ, умеем познавать ее законы и правильно их применять».**

Отсюда и возникает одна из сложнейших проблем нашего времени — проблема охраны природы. СССР — одно из первых государств мира, узаконивших охрану природы. В общей сложности по прямым указаниям Ленина только в первые годы Советской власти было издано свыше 230 декретов и постановлений, в той или иной степени регламентировавших социалистические принципы использования ресурсов природы.

В самые последние годы в связи со все возрастающей ролью производственной и природопреобразующей деятельности общества ЦК КПСС, Верховный Совет СССР и Совет Министров СССР приняли целый ряд важных постановлений, направленных на развитие ленинских указаний об охране природы.

Советское государство с исключительным вниманием относится к будущему ноосферы. Это вытекает из социальной природы нашего строя. Ю. П. Трусов [1974] по этому поводу пишет: «Поскольку характер отношения общества к природе определяется не только научно-техническим уровнем, но и социальным

* В. И. Ленин. Полн. собр. соч., т. 27, с. 387.

** К. Маркс, Ф. Энгельс. Соч., 2-е изд., т. 20, с. 495—496.

строим, постольку сознательное формирование ноосферы органически связано со становлением коммунистической общественно-экономической формации».

Одно из совещаний, проходившее в 1972 г. в Московском государственном университете, очень правильно отметило: «Основная задача состоит не в том, чтобы оставить неприкосновенной природу, что невозможно в условиях непрерывно развивающейся сознательной деятельности человека, а найти такие методы ведения хозяйства, которые учитывали бы природные равновесия в сторону либо минимальных вредных последствий, либо приводили к улучшению природного потенциала».

Почти 2,5 тыс. лет назад Гераклит учил: «Мудрость состоит в том, чтобы... прислушиваясь к природе, поступать с ней соответственно». В наши дни трудно добавить что-либо к этим словам!

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Всем известно, что в этом мире нет ничего окончательно установленного, неизменного.

А. Пуанкаре, 1983

Кратко и, конечно, далеко не полно мы рассмотрели основное содержание современной геохимии. Какие же общие выводы можно сделать из этого рассмотрения? Их можно, по-видимому, сформулировать в виде следующих основных положений.

1. Современная геохимия — плод многовековой научной и практической деятельности людей, итог глубокого взаимопроникновения и взаимообогащения идеями и методами исследования отдельных отраслей и направлений как внутри самой геологии, так и между геологией и смежными с нею науками. Современная геохимия, таким образом, есть синтез многих отраслей человеческого знания.

Не случайно в крупнейшей сводке современных научных знаний — Большой советской энциклопедии в связи с этим говорится: «Положение геохимии и физики Земли в системе наук о Земле является дискуссионным. Их рассматривают либо как наиболее развившиеся геологические дисциплины, либо как области знания, равнозначные геологии» [БСЭ, 3-е изд., 1971 г., т. 6, с. 300].

2. Содержание современной геохимии можно понимать широко и узко. Будучи частью космохимии, геохимия в широком смысле слова изучает современными методами исследования химические элементы и на Земле, и в космосе. «Она изучает их историю, их распределение и движение в пространстве времени, их генетические на нашей планете соотношения» (В. И. Вернадский). В узком смысле слова геохимия — это наука, изучающая законы распределения элементов на Земле, причины концентрации и рассеяния элементов в различных геосферах Земли, при разного рода геологических, биогеохимических и антропогенных процессах и событиях.

Геохимия наших дней — это наука, изучающая также состояние атомов и их природных сочетаний в минералах и в минералообразующих средах, формы взаимодействий атомов с окружающей средой, способность атомов к изменению состояния и миграции.

3. Геохимия в наше время охватывает события, связанные с изменением состояния земного и космического вещества и

излучений в огромных интервалах: по времени — от 10^{-11} (время ядерного распада) до $6 \cdot 10^{17}$ с (возраст Вселенной), по массе — от $1,67 \cdot 10^{-24}$ (масса электрона) до 10^{44} г (масса Галактики), по длине — от 10^{-13} (диаметр атомного ядра) до 10^{28} см (расстояние от Земли до одного из квазаров), по значениям энергии — от 10^{-3} (распад атома) до 10^{57} эрг (взрыв сверхновой).

Такие масштабы событий, естественно, заставляют геохимию пользоваться методами исследования многих смежных точных наук. Геохимия в связи с этим становится одной из наиболее аргументированных мерой и числом научных дисциплин.

4. Всеми накопленными фактическими данными геохимия подтверждает тот объективный факт, что и весь окружающий нас мир, и лежащая в его основе материя во всех ее проявлениях не статичны, они находятся в состоянии непрерывного движения и развития.

В непрерывном движении и развитии находится вещество Вселенной, вещество составляющих ее галактик, звезд, планет и их спутников, вещество больших и малых космических тел, вещество и излучения, заполняющие космическое пространство.

5. В состоянии непрерывного движения и развития находится наша Земля и составляющее ее вещество. Определенным итогом развития планеты к нашему времени является отчетливая дифференциация исходного планетарного вещества и закономерное распределение его по геосферам. Стратифицированность Земли и равновесное состояние геосфер между собой — главный итог развития планеты за последние 4—5 млрд. лет.

6. Все геосферы Земли и раньше, и сейчас обменивались и обмениваются между собой веществом и энергией. Точно так же обмениваются веществом и энергией Земля и окружающий ее космос. Таким образом, равновесие между Землей и космосом и между геосферами Земли — равновесие подвижное, динамичное. В результате такого обмена Земля и космос все время что-то теряют и что-то приобретают. В последние десятилетия особенно интенсивные перемещения вещества и энергии происходят на границе Земли и ближнего космоса.

7. Подобно тому как бесконечны виды материи, так же бесконечны и формы ее движения. Геохимия не может ограничиться изучением традиционных общих форм движения — механического, физического, химического, биологического и социального. Мы являемся свидетелями новых революционных открытий в мире взаимопревращений элементарных частиц, новых форм внутриатомных и внутриядерных сил (движений), расшифровки природы наследственности и обмена веществ в организме и многих других форм движения материи. Геохимии надлежит познать эти формы и учитывать при оценке движения земного вещества.

8. Движущей силой развития, источником всех конкретных форм движения земного вещества является его противоречивый

характер, непрестанная борьба внутренних противоположностей, ему свойственных, а также вечное и непрерывное взаимодействие земных объектов, тесно связанных между собой. Таковы геологические процессы созидания и разрушения горных пород, минералов, соединений; процессы рассеяния и концентрации атомов и молекул; явления ассимиляции и обогащения магмы веществом боковых пород и одновременно с этим идущее обогащение боковых пород компонентами магмы; формирование минеральных тел — естественных скоплений минерального вещества и т. д.

9. Так, например, формирование минеральных тел, имеющих метасоматически-конкреционную природу, представляет собой процесс саморазвития противоречивой в своей сущности системы порода — минералообразующий раствор. При этом жильное трещинообразование, околотрещинный метасоматоз пород и выполнение полостей или трещин минеральным веществом представляют собой различные стороны единого сложного процесса. Ведущим механизмом процесса метасоматического преобразования породообразующих минералов, перекристаллизации и сегрегации вновь возникших фаз, растворения, выноса и переотложения в жильных трещинах является жильное трещинообразование.

10. Вершиной развития земного вещества явилась биосфера. Но именно в биосфере и в венчающей ее ноосфере в особенности характер внутренних противоречий проявляется ныне наиболее остро. «Давление жизни», если его не регулировать планомерными разумными социальными мероприятиями, вызывая необратимые процессы в природе, нарушает установившееся равновесие между геосферами Земли, создает условия для возникновения экологических кризисов, неоправданного и преждевременного истощения природных ресурсов, загрязнения окружающей среды.

11. Геохимия учит, что все природные ресурсы Земли ограничены и конечны. На Земле нет ничего лишнего, ненужного нам или нашим потомкам. Отсюда следует, что одной из важнейших задач геохимии является понимание законов концентрации и рассеяния атомов химических элементов в геосферах Земли по составляющим их фазам, понимание состояния атомов в этих фазах, их способности сохранить его в изменившихся условиях или перейти вновь в подвижное состояние. В вечном движении атомов познание закономерностей этого движения, истории этого движения, причин перемещения вещества в геосферах Земли — важнейшие задачи современной геохимии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Учебники и справочники

- Вернадский В. И.* Очерки геохимии. 6-е изд. (3-е рус. изд.).— В кн.: Избранные сочинения. М., Изд-во АН СССР, т. 1, 1954, с. 5—392.
- Войткевич Г. В., Закруткин В. В.* Основы геохимии. Учеб. пособие для студентов геол. спец. вузов. М., Высш. школа, 1976. 368 с.
- Гаврусевич Б. А.* Основы общей геохимии. М., Недра, 1968. 328 с.
- Краткий справочник по геохимии.* 2-е изд., перераб. и доп./Г. В. Войткевич, А. Е. Мирошников, А. С. Поваренных, В. Г. Прохов. М., Недра, 1977. 184 с.
- Лукашев К. И., Лукашев В. К.* Геохимия ландшафтов. Учеб. пособие для геол.-геогр. фак. ун-тов. Минск, Вышэйш. школа, 1972. 358 с.
- Мейсон Б.* Основы геохимии. Пер. с англ. М., Недра, 1970. 311 с.
- Мияки Я.* Основы геохимии. Пер. с англ. Л., Недра, 1969. 327 с.
- Сауков А. А.* Геохимия. М., Наука, 1975. 480 с.
- Смит Ф. Г.* Физическая геохимия. Перев. с англ. М., Недра, 1968. 475 с.
- Тугаринов А. И.* Общая геохимия. Краткий курс. Учеб. пособие для студентов геол. спец. вузов. М., Атомиздат, 1973. 288 с.
- Ферсман А. Е.* Геохимия, т. 1.— В кн.: Избранные труды. М., Изд-во АН СССР, 1955, т. 3, с. 9—385; Т. 2 — Там же, с. 386—798; Т. 3 — Там же, 1958, т. 4, с. 3—588; Т. 4 — Там же, 1959, т. 5, с. 3—414.
- Щербина В. В.* Основы геохимии. М., Недра, 1972. 296 с.
- Burns R. G.* Mineralogical applications of crystal field theory. Cambridge Univ. Press, 1970. 224 p.
- Eglinton G., Murphy M. T. J.* Organic geochemistry. Methods a. results. New York, Springer, 1969, vol. XXIV. 828 p.
- Fyfe W. S.* Geochemistry. Oxford, Glarendon Press, 1974. 109 p.
- Geochemie V.* Bouska, P. Iakes, T. Paces, I. Pokorný. Praha, Acad., 1980. 556 s.
- Goldschmidt V. M.* Geochemistry. Oxford, Clarendon Press, 1954. 730 p.
- Krauskopf K. B.* Introduction to Geochemistry. N. Y.—Lond.—Sydney, McGraw-Hill Book Co., 1967. 721 p.
- Polanski A., Smulikowski K.* Geochemia. Warszawa, Wyd. geol., 1969. 663 s.
- Rankama K., Sahama Th. G.* Geochemistry. Chicago, 1950. 912 p.
- Rosler H. J., Lange H.* Geochemische Tabellen. 2. Aufl. Leipzig, Dtsch. Verl. Grundstoffindustr., 1975, 680 S.
- Stiopol Victoria.* Geochemie. Bucuresti, 1963. 285 p.
- Wedepohl K. H.* Geochemistry. New York, Holt, Rinehart a. Winston, 1971. 231 p.

Дополнительная литература

- Альвен Х., Аррениус Г.* Эволюция Солнечной системы. М., Мир, 1979. 511 с.
- Афанасьев Г. Д.* О строении и составе верхней оболочки Земли.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1973, № 4, с. 3—22.

Барабанов В. Ф. Минералогия вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья. Т. 1. Букука — Белуха. Изд-во Ленингр. ун-та, 1961, 360 с.

Барабанов В. Ф. Минералогия вольфрамитовых месторождений Забайкалья. Изд-во Ленингр. ун-та, 1975, т. 2, 360 с.

Барабанов В. Ф. Генетическая минералогия. Л., Недра, 1977. 327 с.

Барабанов В. Ф. Научно-техническая революция и судьбы природы. Л., Знание, 1979. 36 с.

Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. М., Мир, 1968. 361 с.

Барт Т. Ф. Идеи о взаимоотношении осадочных и изверженных пород. — Геохимия, 1962, № 4, с. 296—299.

Белов Н. В. Кристаллохимия основного процесса кристаллизации магмы. — В кн.: Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса. М., 1959, с. 95—100.

Бете Г. А. Источники энергии звезд. Нобелевская лекция. — Успехи физ. наук, 1968, т. 96, вып. 3, с. 393—480.

Бетехтин А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. — В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1955, с. 125—278.

Браунс Р. Химическая минералогия. Пер. с нем. Под ред. Ф. Ю. Левинсон-Лессинга. СПб., 1904. 468 с.

Валяшко М. Г. Эволюция химического состава воды океана. — В кн.: История Мирового океана. М., Наука, 1971, с. 97—104.

Василевский В. Л. Вода. — БСЭ. 3-е изд., М., Сов. энциклопедия, 1971, т. 5, с. 171—174.

Вассович Н. Б. Литогенез. — БСЭ. 3-е изд. М., Сов. энциклопедия, 1973, т. 14, с. 559.

Вернадский В. И. О необходимости исследования радиоактивных минералов Российской империи. СПб., Импер. Акад. наук, 1911. 58 с.

Вернадский В. И. История минералов земной коры. Т. 1. Пг, 1923, вып. 1, с. 1—208; Л., 1927, вып. 2, с. 209—376.

Вернадский В. И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М., Наука, 1965. 374 с.

Вернадский В. И., Курбатов С. М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. Л.—М., ОНТИ—НКТП, 1937. 378 с.

Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. — Геохимия, 1962, № 7, с. 557—571.

Виноградов А. П. Геохимические проблемы эволюции океана. — Вестн. АН СССР, 1966, № 9, с. 93—97.

Виноградов А. П. Изменение атмосферы под влиянием человеческой деятельности. — Геохимия, 1972, № 1, с. 3—10.

Власов К. А. О генезисе пегматитов. — В кн.: Минералогия и генезис пегматитов. М., Недра, 1965, с. 332—345.

Гаст П. В. Химия земных и лунных базальтовых пород. Чтения им. В. И. Вернадского. М., Наука, 1973. 32 с.

Геодекян А. А. Геохимические исследования морей и океанов. — Сов. геология, 1970, № 2, с. 3—7.

Геохимический критерий никелевой рудоносности массивов основных — ультраосновных пород/Г. Н. Гончаров, Т. В. Степанова, В. Ф. Барабанов, К. Д. Беляев. — Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 2, с. 470—472.

Григорьев И. После «Большого взрыва». — Наука и религия, 1981, № 2, с. 26—28.

Грубенман У., Ниггли П. Метаморфизм горных пород. Л.—М., Георазведиздат, 1933. 376 с.

Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. М., Мир, 1965—1966, т. 1—5.

Дмитриев А. Н. Физические особенности процесса аккумуляции солнечной энергии кристаллическим веществом Земли.— Геология и геофизика, 1963, № 11, с. 95—105.

Жданов Г. Б. Космические лучи.— БСЭ. 3-е изд. М., Сов. энциклопедия, 1973, т. 13, с. 240—246.

Заварицкий А. Н. Введение в петрохимию изверженных пород. 2-е изд. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, 400 с.

Зельдович Я. Б., Новиков И. Д. Строение и эволюция Вселенной. М., Наука, 1975. 735 с.

Камерон А. Д. У. Происхождение и эволюция Солнечной системы.— В кн.: Солнечная система. М., Мир, 1978, с. 27—42.

Капустинский А. Ф. К теории Земли.— В кн.: Вопросы минералогии и геохимии. М., Изд-во АН СССР, 1956.

Кириллов-Угрюмов В. Г., Гальпер А. М., Лучков Б. И. Гамма-астрономия. М., Знание, 1978. 64 с.

Климишин И. А. Астрономия наших дней. М., Наука, 1980. 456 с.

Ковальский В. В. Биогенные элементы.— БСЭ. 3-е изд. М., 1970, т. 3, с. 327—328.

Ковда В. А. Биосфера, почвы и их использование.— В кн.: Материалы X Междунар. конгр. почвоведов. М., АН СССР, 1974, 128 с.

Козлов В. Д., Сवादковская Л. Н., Карпов И. К. Слюды магматитов Забайкалья (вопросы генезиса и рудоносности гранитоидов). Новосибирск, Наука, 1978. 150 с.

Кононов В. И. Геохимия термальных вод областей современного вулканизма. М., Наука, 1983. 215 с.

Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов.— В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1955а, с. 332—452.

Коржинский Д. С. Преувеличение роли солнечной энергии в энергетике земной коры.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1955б, № 1, с. 52—64.

Краускопф К. В. Горные породы как источник металлоносных флюидов.— В кн.: Геохимия рудных месторождений. М., 1970, с. 11—39.

Лебедев В. И. К проблеме аккумуляции солнечной энергии кристаллическим веществом Земли. М., Изд-во АН СССР, 1953. 38 с.

Лебедев Л. М. Современные металлоносные гидротермы и их рудообразующая деятельность.— В кн.: Изучение и использование глубинного тепла Земли. М., Наука, 1973, с. 282—286.

Левский Л. К. Изотопы инертных газов в метеоритах и некоторые проблемы нуклеогенезиса. Автореф. докт. дис. М., ГЕОХИ, 1973. 47 с.

Логвиненко Н. В. Петрография осадочных пород. 2-е изд. М., Высш. школа, 1974. 400 с.

Макареня А. А., Трифонов Д. Н. Периодический закон Д. И. Менделеева. М., Просвещение, 1969. 157 с.

Малиновский А. А. Жизнь БСЭ. 3-е изд. М., Сов. энциклопедия, 1972, т. 9, с. 205—206.

Марфунин А. С. Полевые шпаты — фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение. М., Изд-во АН СССР, 1962. 275 с.

Менделеев Д. И. Основы химии. СПб., 1869, ч. I, с. II—III.

Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. М., Изд-во АН СССР, 1963. 172 с.

Никитин В. Д. К теории генезиса пегматитов.— Зап. Ленингр. горн. ин-та, 1955, вып. 2, с. 44—117.

Овчинников Л. Н., Масалович А. М. Состав, внутреннее строение и некоторые свойства гидротермального рудообразующего раствора.— В кн.: Проблемы метасоматизма, М., Недра, 1970, с. 25—33.

Павлишин В. И. Типоморфизм кварца, слюд и полевых шпатов в эндогенных образованиях (на примере минеральных комплексов Украины). Автореф. докт. дис. Л., 1980. 52 с.

- Пензиас А. Происхождение элементов.— В кн.: Современные проблемы астрофизики. М., Знание, 1980, с. 3—18.
- Питчер У. С., Флинн Г. У. Природа метаморфизма. Пер. с англ. М., Мир, 1967, с. 13—23.
- Погодин С. А. Элементы химические.— БСЭ. 3-е изд. М., Сов. энциклопедия, 1978, т. 30, с. 138.
- Рабинович В. Л. Алхимия.— БСЭ. 3-е изд. М., Сов. энциклопедия, 1970, т. 1, с. 465—466.
- Ранкама К. Изотопы в геологии. Пер. с англ. Под ред. И. Е. Старика. М., Изд-во иностр. лит., 1956. 464 с.
- Рехарский В. И. Особенности распределения элементов в изверженных горных породах с точки зрения периодичности коэффициента концентрации.— Докл. АН СССР, 1964, т. 156, № 3, с. 594—597.
- Ронов А. Б., Ярошевский А. А. Новая модель химического строения земной коры.— Геохимия, 1976, № 12, с. 1763—1796.
- Смирнов С. С. О современном состоянии теории образования магматогенных рудных месторождений.— Зап. Всерос. минерал. о-ва. 2-я сер., 1947, ч. 76, вып. 1, с. 23—36.
- Страхов Н. М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М., 1963. 535 с.
- Сыромятников Ф. В. Некоторые теоретические вопросы возникновения и развития гидротермальных растворов.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1955, № 3, с. 90—104.
- Таусон Л. В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. М., Изд-во АН СССР, 1961, 230 с.
- Таусон В. О. Наследство микробов. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947. 147 с.
- Тейлер Р. Дж. Происхождение химических элементов. Пер. с англ. М., Мир, 1975, 232 с.
- Трусов Ю. П. Ноосфера.— БСЭ. 3-е изд. М., Сов. энциклопедия, 1974, т. 18, с. 103.
- Ферсман А. Е. Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 1940. 446 с.
- Ферсман А. Е. Пегматиты. 3-е изд. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940, т. 1. 712 с.
- Земля. Введение в общую геологию/Дж. Дж. Ферхуген, Ф. Тернер, Л. Вейс и др. М., Мир, 1974, т. 1, с. 1—392; т. 2, с. 393—845.
- Фигуровский Н. А. Открытие элементов и происхождение их названий. М., Наука, 1970. 207 с.
- Фурман И. Я. К расчетам кларков земной коры.— Тр. Воронеж. ун-та, 1968, т. 66, с. 262—266.
- Харадзе Е. К. Галактика.— БСЭ. 3-е изд. М., Сов. энциклопедия, 1971, т. 6, с. 51—53.
- Хёфс И. Геохимия стабильных изотопов. М., Мир, 1983. 198 с.
- Хитаров Н. И. О некоторых гидротермальных экспериментах.— В кн.: Вопросы петрографии и минералогии. М., Изд-во АН СССР, 1953, т. 2, с. 194—198.
- Чирвинский П. Н. Искусственное получение минералов в XIX столетии. Киев, 1903—1906. 638 с.
- Шакир-Заде А. С. Эпикур. М., Изд-во соц.-экон. лит., 1963. 223 с.
- Шварц С. С. Эволюция биосферы и экологическое прогнозирование.— В кн.: 250 лет Академии наук СССР. Документы и материалы юбилейных торжеств. М., Изд-во АН СССР, 1977, с. 366—378.
- Широков Ю. М., Юдин Н. П. Ядерная физика. М., Наука, 1980. 728 с.
- Шкловский И. Вторая революция в астрономии подходит к концу.— Знание — сила, 1980, № 3, с. 7—10.
- Шмидт О. Ю. Четыре лекции о происхождении Земли. М., Изд-во АН СССР, 1950. 140 с.

Шуколюков Ю. А. Использование изотопных методов в решении проблем гидротермального рудообразования.— *Геохимия*, 1980, № 12, с. 1763—1779.

Щербаков Ю. Г. Периодичность кларковых отношений и геохимическая эволюция земной коры.— *Докл. АН СССР*, 1965, т. 161, № 2, с. 451—454.

Barabanov V. F. Nature of greisenisation process in wallrock zone and formation of metasomatic concretionary veins of greisen type.— *Intern. Geol. Rev.*, 1966, vol. 8, N 7, p. 770—782.

Burger M. J. Polymorphism and phase transformations.— *Fortschr. Mineral.*, 1961, vol. 39, N 1, p. 9—24.

Clarke F. W. The Date of Geochemistry. 5-th ed.— *U. S. Geol. Surv. Bul.*, 1924, vol. 770. 841 p.

De Vore G. W. The role of absorption in the fractionation and distribution of elements.— *J. Geol.*, 1955, vol. 63, p. 159—190.

Élie de Beaumont. Note sur les éminations volcaniques et metalliferes.— *Bul. Soc. geol. France. Ser. 2*, 1846—1847, p. 1254—1316.

Ghose Subrata. A scheme of cation distribution in the amphiboles.— *Miner. Mag.*, 1965, vol. 35, N 269, p. 46—54.

Heinrich E. W. Studies in the mica group: the biotite — phlogopite series.— *Amer. J. Sci.*, 1946, N 244, p. 836.

Kuhn W., Rittman A. Über den Zustand des Erdinnern und seine Entstehung aus einen homogenen Urzustand.— *Geol. Rundschau*, 1941, Bd. 32, S. 215—245.

Nockolds S. R. Average chemical composition of some igneous rocks.— *Geol. Soc. Amer. Bul.*, 1954, vol. 65, p. 1007—1032.

Poldervaart A. (Ed.). Crust of the Earth.— *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper*, 1955, vol. 62. 762 p.

Sahama Th. G. The secondary tungsten minerals, a review.— *Miner. Rec.*, 1981, vol. 12, N 2, p. 81—87.

Shepherd E. C. Gases in rocks and some related problems.— *Amer. J. Sci.*, 1938, vol. 235a, p. 311—351.

Strunz H. Mineralogische Tabellen. 15 Aufl. Leipzig, Akad. Verl., 1957. 448 p.

Taylor S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1964, vol. 28, p. 1273—1285.

- Агрикола Г. 12, 30, 31
 Адамс Дж. 106
 Александров А. П. 379
 Альберт Великий 31
 Альвен Х. 90, 372, 376
 Амбарцумян В. А. 85
 Амнуэль П. Р. 82, 84
 Анаксимандр 27
 Анаксимен 27
 Андерсен Д. 126
 Андрусенко Н. И. 278
 Антипова Е. Н. 257
 Антонюк Е. С. 257
 Аренс Л. Г. 161
 Аристотель 27, 28
 Армстронг Н. 108
 Аррениус Г. 90, 372, 376
 Арфведсон А. 33
 Архангельский А. Д. 314
 Ауэр фон Вельсбах К. 29, 35
 Афанасьев Г. Д. 122
 Аюи Р. Ж. 12, 13, 232, 246, 345
- Балар А. Ж. 34
 Балицкий В. С. 241, 242, 243, 244
 Баллен К. Е. 125, 130
 Барабанов А. В. 267, 353
 Барабанов В. Ф. 25, 140, 142, 203, 228, 229, 231, 234, 237, 245, 246, 257, 259, 262, 273, 274, 277, 278, 283, 285, 290, 293, 294, 295, 301, 302, 303, 307, 348, 353
 Баранов К. А. 315
 Барсуков В. Л. 96
 Барт Т. 153, 160, 176, 343
 Барус З. 174
 Басков Е. А. 282
 Батурин Г. Н. 366
 Бекетов А. Н. 17
 Бекке Ф. 341
 Беккерель 19
 Белевцев Я. М. 278
 Белов Н. В. 4, 17, 21, 147, 174, 178, 179, 180, 181, 269, 293
 Белоусов В. В. 123
- Белянкина Е. Д. 234, 257
 Беневоленская Е. Б. 4
 Бербидж Е. М. 39, 40
 Берг Г. 169
 Бергман Т. О. 238
 Берн Р. 192
 Берцелиус Й. Я. 14, 18, 29, 32, 33, 38, 238
 Берч Ф. 123
 Бершов Л. В. 302
 Бете Х. А. 39, 40, 42
 Бетехтин А. Г. 17, 280, 304
 Беус А. А. 253, 255
 Блэкетт П. М. 149
 Боголепов В. Г. 273
 Богоров В. Г. 389
 Бёде И. Э. 105
 Бойль Р. 6, 29
 Бокий Г. Б. 190, 193
 Болтыров В. Б. 226
 Бор Н. 47
 Борисенко Л. Ф. 191
 Боровиков П. П. 252
 Борхерт Х. 389
 Бройль Луи де 133
 Боршевский Ю. А. 342
 Боуэн Н. 11, 174
 Браве О. 13
 Браге Т. 99
 Брандт Г. 31
 Браун Г. М. 109
 Браун Н. 218
 Бреггер В. К. 16, 246, 255
 Бреховских Л. М. 364, 371
 Бриско 70
 Бруно Дж. 88
 Бруно Е. 233
 Брызгалин О. В. 304
 Брэгг У. 215
 Брятов Л. В. 241
 Будыко М. И. 385
 Буканов В. В. 244
 Булах А. Г. 4
 Булдаков И. В. 243
 Бунзен Р. 34, 38

- Бутлеров А. М. 17
 Бутузов В. П. 241, 244
 Бутузова Е. Г. 297
 Быстрикова А. С. 243
 Бэкон Р. 28
 Бэрнем К. У. 184, 185, 143, 144, 181
 Бюрер М. 143, 144
 Бюсси А. 32
 Бюффон Ж. 88
- Валяшко М. Г. 364
 Валь А. 37
 Вальтер А. А. 232, 314
 Ван-Хайз 343
 Василевский В. Л. 291, 356
 Вассоевич И. Б. 315
 Ватсон 118
 Векслер В. И. 149
 Велер Ф. 32
 Вашингтон 131
 Ведеполь К. Г. 161
 Вейс С. 13
 Вейцеккер К. Ф. 39, 40, 55
 Великославинский Д. А. 258
 Венедиктов С. Н. 178
 Верзилин Н. 4
 Вернадский В. И. 4, 11, 13, 15, 17, 18, 19, 47, 67, 120, 133, 143, 161, 166—169, 187, 204, 209, 215, 232, 246, 247, 273, 277, 291, 328, 369, 371, 386, 388, 389, 398, 405
 Вернер А. Г. 13
 Вернов С. Н. 149
 Ветцель В. 377
 Викман Ф. Е. 70
 Вильсон Р. В. 43
 Винклер К. 35, 261, 342
 Виноградов А. П. 4, 17, 70, 108, 118, 161, 162, 296, 298, 328, 359, 364, 365, 367, 377, 378, 389, 393, 397
 Виноградова Н. П. 211
 Виноградский С. Н. сбр. 329
 Вис Э. Х. де 181
 Вишневский С. А. 238
 Власов К. А. 17, 164, 246, 249
 Власова И. В. 4
 Воклен Л. Н. 32, 232
 Волков И. И. 299
 Волластон У. Х. 32, 33
 Воре Де 347
- Гавриленко В. В. 262
 Гаврюченков Ф. Г. 243
 Гадолин Ю. 29, 32
 Гайворонский Б. А. 311
 Галилей Г. 78, 86, 96
 Галимов Э. М. 70
 Галле И. 106
 Гамов Г. А. 39, 42
 Ган Ю. 31
- Ганзеев А. А. 200, 212
 Ганом О. 54
 Гаркинс В. 153
 Гаррелс Ф. М. 21, 327
 Гаррис П. 126
 Гаст П. В. 128
 Гейзенберг В. 48
 Гей-Люссак Ж. 10, 33
 Геодекян А. А. 381, 389
 Гераклит 404
 Герасимов И. П. 385
 Геринг О. 36
 Герлинг Э. К. 70
 Гершель В. 105, 106
 Гесс В. 149
 Геттон Д. 340
 Гибель В. 382
 Гибсон Р. 249
 Гизингер В. 29, 32
 Гилярова М. А. 342
 Гинзбург А. И. 246, 257
 Гинзбург В. Л. 93, 149
 Гинзбург И. В. 197, 205
 Гинзбург И. И. 331
 Гинзбург Н. И. 251
 Гиорсо А. 37, 38
 Гленденин Л. 29, 37
 Говоров И. Н. 234, 309
 Голицин Г. С. 103
 Гольдшмидт В. М. 15, 16, 17, 158, 161, 166, 167
 Гончаров Г. Н. 4
 Горансон Р. В. 184
 Гордиенко В. В. 255
 Гордукалов А. И. 262, 302
 Горохов И. М. 70
 Гребенников А. М. 311
 Грегор У. 32
 Грей Д. 92
 Грейг Дж. 11
 Григоренко М. В. 221
 Григорьев Д. П. 174
 Григорьев И. 44
 Григорян С. В. 24
 Гродт Ф. Ф. 317
 Грубенман У. 341, 343
 Грудинин М. И. 193
 Гульбрансен Е. А. 70
 Гундлах Г. 294, 295
 Гуревич В. Б. 110
 Гюйгенс Х. 99, 105
- Дальтон Д. 6
 Дана 183
 Данилов А. Д. 374
 Деберейнер Н. В. 7
 Дебьерн А. 36
 Девирц А. Л. 115
 Делесс А. 246
 Дельтер К. 11, 174, 176, 178, 180, 182

Демарсе Э. 36
 Демокрит 28, 29
 Жанс Р. Г. 184
 Джеймс Р. 37
 Диоген Лаэртский 28
 Дир У. А. 199
 Дмитриев А. Н. 147, 148
 Добре Г. А. 10, 118
 Добрецов И. Л. 344
 Добродеев О. П. 390
 Докучаев 17, 18
 Доливо-Добровольский В. В. 140
 Долманов Е. И. 241, 242, 243
 Дарвин Ч. 397
 Дубинин Н. 398
 Дэви Г. 33, 38
 Дэвис 126
 Дэн Дж. 243
 Дюфур М. С. 4

 Елисеев Н. А. 342
 Ермолаев М. М. 275
 Ерофеев М. В. 204
 Ефимов Н. Ф. 200, 212, 219
 Ефремов Ю. Н. 79
 Жансен Ж. 35
 Жариков В. А. 259, 260, 261
 Жданов Г. Б. 149, 152
 Жилинский Г. Б. 290
 Заварицкий А. Н. 21, 167, 169, 246, 250
 Завойский Е. К. 26
 Закруткин В. В. 221
 Захаровский Д. А. 250
 Зельдович Я. Б. 39, 43, 45, 82
 Земятченский П. А. 11, 314
 Знаменский Е. Б. 254
 Зорина М. Л. 4
 Зотов И. А. 211
 Зоубек В. 305
 Зуев В. П. 250

 Иванов В. В. 165, 166
 Иванов С. Н. 290
 Иванов Ю. Г. 297
 Иванова Г. Ф. 297
 Игнатъева Т. С. 252
 Иддингс 174
 Изюмова Л. Г. 297
 Ингерсон Э. 290
 Инглед 126
 Иностранцев А. А. 17
 Исаева А. Б. 299
 Йодер Х. 12, 249

 Кавендиш Г. 6
 Казицын Ю. В. 273
 Калининчева Г. И. 262, 304
 Калита А. П. 258

Калита Е. Д. 254
 Каменцев И. Е. 242, 243
 Камерон Е. 246
 Камерон К. Л. 210
 Кант И. 88
 Канунникова Н. И. 4
 Капитонов Т. А. 217
 Капустин Ю. Л. 217
 Капустинский А. Ф. 129, 137, 147
 Кариэлл Ч. 29
 Карпентер Р. 363
 Карпов И. К. 257
 Карпинский А. П. 177, 178
 Карролл Д. 367
 Карякин Е. А. 278
 Катаева З. Г. 200, 212
 Кауфман Г. 211
 Кей Дж. 293
 Кейт М. Л. 243
 Кеннеди Дж. 37
 Кеплер И. 99
 Кесарев В. В. 130
 Клеве П. Т. 35
 Киприани К. 226
 Кирхгоф Г. Р. 34, 38
 Кит П. П. 238
 Клапрот М. 29, 32
 Кларингбулл Г. 215
 Кларк Ф. У. 15, 16, 125, 155, 157, 161, 317, 368
 Клаус К. К. 34
 Климишин И. А. 4, 103
 Ковальский В. В. 328, 389, 392
 Ковда В. А. 379, 389, 402
 Козлов В. Д. 219, 226
 Козырев Н. А. 110
 Койпер Дж. 106
 Кокрофт Дж. 58
 Кокшаров Н. И. 14, 15
 Колесник П. И. 367
 Коллинз М. 108
 Конвей Е. 366
 Кононов В. И. 370
 Кононов О. В. 302, 304
 Коперник Н. 78, 88
 Коржинский Д. С. 17, 21, 147, 148, 246, 259, 260, 261, 273, 290
 Кориэлл У. 37
 Корсон Д. 37
 Корчагин У. А. 311
 Костер Д. 36
 Коэс Л. 238
 Крайст 21, 327
 Кратц К. О. 342
 Краускопф К. 21, 184, 310, 327, 345
 Кренделев Ф. П. 360
 Кристи Дж. 107
 Кронстедт А. 31
 Крукс У. 34
 Кузнецова Л. Г. 198, 258, 267

Кузьменко М. В. 246, 252
Куликов К. А. 110
Кун В. 130
Курбатов С. М. 187, 204, 209, 232,
246, 262
Курт В. Г. 375
Куртуа Б. 33
Курчатов И. В. 54
Кусков О. Л. 130
Кюннен Ф. Х. 317
Кюри П. 36

Лавринг Т. С. 184
Лавуазье А. 29, 30, 31, 32
Лагин А. В. 191
Лазарев Ю. И. 351
Лазо А. 238
Лайель Ч. 340
Ламзин С. А. 92
Ламли Д. Л. 372
Ландсберг 293
Ларин В. Н. 130
Лассел У. 106
Лебедев В. И. 143, 146, 147
Лебедев Л. М. 283
Левашев Г. Б. 217, 234 297, 306, 309
Леверье У. 106
Левина С. Д. 302
Левинсон-Лессинг Ф. Ю. 17, 153, 173,
174, 341
Левкипп 28
Левский Л. К. 70
Лекок де Буабодран П. Э. 29, 35
Лексел А. И. 106
Леякова М. В. 245
Лемберг П. П. 10
Леммлейн Г. Г. 243
Лендс К. 246, 253
Леонова В. А. 254, 257
Летников Ф. А. 193
Ле Шателье А. Л. 341, 385
Линдгрэн В. 271, 317
Липатова Э. А. 267
Лис К. 317
Лисицина Е. Е. 244
Литвин Б. Н. 182
Лиценмайер Н. В. 304
Ловелл П. 99, 107
Логвиненко Н. В. 315, 319, 320, 321,
323
Лодочников В. Н. 128, 130
Локьер Дж. 35
Ломоносов М. В. 10, 13, 14, 15, 96
Лубор Ж. 238
Лукашев А. Н. 243
Лукин Л. И. 304
Лэби Т. 293
Львович М. И. 361
Ляхович В. В. 217

Макагон В. М. 258
Мак-Кензи К. 37
Маккин Д. Х. 290
Макмиллан Э. 36
Максвелл Дж. К. 89
Малахов И. А. 205
Малиновский А. А. 398
Малиредди Рао 255
Малков И. И. 217
Мангулов К. 135
Маракушев А. А. 130
Марграф А. С. 31
Маров М. Я. 98
Маринский Дж. 29, 37
Мариньяк Ж. 29, 35
Маркова Г. А. 244
Мартин Р. 237
Марфунин А. С. 232, 302
Мархинин Е. К. 183
Масандер К. П. 34
Матросов И. И. 243
Матсуо Сасао 364
Мейер В. 99
Мейер Ю. Л. 7, 8
Мейсон Б. 4, 117, 127, 131, 327, 347,
365
Мейтув Т. В. 311
Мельник Ю. П. 211
Менделеев Д. И. 7, 8, 9, 15, 17, 22,
153, 292
Менерт К. 11, 269
Меншуткин Н. А. 17
Мерфи Ф. А. 70
Мёссбауэр Р. Л. 26
Мец О. Ф. 255
Мигдисов А. А. 315
Мигулин В. В. 93
Мид В. 317
Миклишанский А. З. 375
Миллекен Р. Э. 149
Миллер К. 312
Мичерлих Э. 14
Мишель-Леви О. 10
Мозли Г. 9
Морган Л. 37
Мори Е. 11
Мосандер К. П. 29
Москалюк А. А. 278
Мохоровичич А. 121
Муассан А. 35
Муриэн А. Н. 4
Мушенко Л. В. 312
Мюллер Ф. 32

Набоко С. И. 183, 274
Назарова А. С. 257
Накайима И. 202
Наковник Н. И. 273
Нгуен В. Х. 228, 229, 285, 290
Недашковский П. Г. 306, 308

- Неймайр М. 183
 Нестеров И. В. 302
 Нефедов В. Д. 4
 Ниггли П. 131, 247, 281
 Никаноров А. С. 258
 Никитин А. А. 4
 Никитин В. Д. 246, 250, 255
 Никитин К. К. 331
 Николаев В. А. 21
 Нильсон Л. Ф. 29, 35
 Нир А. О. Ц. 70
 Нитц Н. 261
 Новиков И. Д. 39
 Новиков П. Д. 43
 Ноддак И. и В. 36
 Норд Г. Н. 202
 Ньютон И. 9
 Овчинников А. М. 282
 Овчинников Л. Н. 24
 Огородников В. Г. 226
 Оддо Г. 153
 Оже П. В. 149
 Озерной Л. М. 80
 Олдрин Э. 108
 Оноприенко В. Л. 211
 Островский Н. А. 12
 Остроумов 299
 Отото Дзюн 244
 Оуэнс Р. Б. 36
 Павлишин В. И. 223, 237, 242, 243, 255
 Паллас П. С. 116
 Панкратова И. А. 4
 Пановский Г. А. 372
 Пензиас А. А. 43
 Пентингхауз Х. 233
 Перей М. 36
 Перельман А. И. 327, 400, 401
 Перчук Л. Л. 130, 211
 Петелин 299
 Петров В. М. 312
 Петров В. П. 331
 Петров Т. Г. 140
 Пикаев А. К. 292, 294
 Пилипчук М. В. 299
 Поваренных А. С. 295
 Покровский П. В. 302
 Полдерваарт А. 158
 Полканов А. А. 342
 Попов В. М. 310, 315
 Попова С. В. 238
 Порошин Е. Е. 198
 Праут У. 6, 7
 Приказчиков Л. А. 255
 Приходько Н. 135
 Пуанкаре А. 405
 Пустовалов Л. В. 147, 315
 Пухнаревич М. М. 282
 Пэк А. В. 304
 Рабинсон 70
 Равич М. И. 249
 Райх Ф. 34
 Рамзай У. 35, 36, 130
 Ранкама К. 160, 369, 376, 389, 392
 Раттен М. Г. 376
 Резерфорд Э. 36, 47
 Реллей Дж. 35
 Рехарский В. И. 163, 262
 Ридман А. 311
 Рингвуд А. 12, 21, 128
 Риттман А. 130
 Рихтер Т. 34
 Рöver Е. В. Ф. Де 211
 Родзянко Н. Г. 311
 Родионов Г. Г. 246, 150
 Розенбуш К. Г. 246
 Розенбуш П. К. Г. 177
 Рой Р. 261
 Романович И. Ф. 273
 Роме де Лиль Ж. 12
 Ронов А. Б. 123, 159, 315, 317
 Росс М. 207, 210
 Руденко С. А. 246, 250
 Рудник В. А. 273
 Рудовская Л. Н. 253
 Рукавишникова И. А. 331
 Рускол Е. Л. 110, 112, 113
 Рыженко Б. Н. 303, 304
 Рябинин А. И. 360
 Рябов О. Л. 98
 Рябчиков И. Д. 186
 Сагло В. В. 311
 Салпетер Э. 40
 Самойлов Л. В. 314, 328
 Саранчина Г. М. 342
 Сауков А. А. 17
 Сафронова Г. П. 254
 Сафстрен Н. Г. 34
 Сахама Т. 160, 302, 369, 376, 389, 392
 Севергин В. М. 14, 15
 Северный А. Б. 93
 Сегре Э. 37
 Седергольм Я. И. 341
 Семененко Н. П. 130
 Сент-Клер Девиль Ш. 10, 181, 184
 Серебренников А. И. 244
 Серебрицкий А. И. 4
 Серых В. И. 234, 309
 Сеткина О. Н. 267
 Сеченов И. М. 17
 Сиборг Г. 25, 37, 38
 Сидоренко А. В. 342
 Сидоренко Г. А. 211
 Синицын В. М. 147
 Ситтель Р. 128
 Скааруп П. 311
 Скиапарелли Дж. 99
 Складовская-Кюри М. 36

Скобельцын Д. В. 149
 Скосырева М. В. 222
 Слепнёв Ю. С. 253
 Смирнов В. И. 271
 Смирнов С. С. 281
 Смирнова Н. П. 225
 Смит Г. 21
 Соарес А. 311
 Соболев В. С. 21
 Соботович Э. В. 70
 Соколов Б. С. 396
 Соколов В. А. 372
 Соколов Д. П. 14
 Соловьев С. П. 156, 157
 Солодов Н. А. 246, 250, 252
 Сорокина Н. А. 4, 227, 228
 Сотников В. И. 297
 Стишов С. М. 238
 Страхов Н. М. 314, 315
 Стрит К. 37
 Студеникова Э. В. 296, 297, 309
 Судартан Дж. 56
 Судовиков Г. Н. 342
 Сундиус Н. 210
 Сыроватский С. И. 149
 Сыромятников Ф. В. 184

Тамбиев А. 389, 394
 Тарасов И. В. 205
 Таттл О. 243, 261
 Таусон Л. В. 245, 277, 297, 328, 330
 Твенхофел У. Х. 314
 Тейлер Р. Дж. 39, 41, 44, 82
 Тейлор С. Р. 161
 Тенар Л. 33
 Теннант С. 33
 Теофраст 28
 Тернер Ф. 343, 344
 Тимофеева В. М. 342
 Тихомирова Н. И. 235, 237
 Ткаченко К. Д. 367
 Томбо К. 107
 Томпсон С. 37
 Торопов Н. А. 239, 240
 Траверс М. 36
 Троянов М. Д. 304
 Трубицын В. П. 125
 Трусов Ю. П. 398, 403
 Тугаринов А. И. 17, 70, 327, 368
 Турекьян К. К. 315
 Тюленев А. Е. 330, 331, 333

Уолтон Э. 58
 Уоппин Г. 37
 Урасин М. А. 215
 Урбэн Ж. 29
 Урусов В. С. 137
 Ушаков Н. Д. 304

Файор В. 21

Файф У. 145
 Файф Х. 261
 Фалес 27
 Фарадей М. 38
 Фаулер В. 39, 40
 Фаянс К. 36
 Фейнберг Дж. 49, 56
 Феннер К. Н. 238
 Феодотьев К. М. 278
 Феокистов К. П. 149
 Ферми Э. 39, 43, 59
 Ферсман А. Е. 4, 8, 15, 17, 20, 21, 136, 137, 138, 139, 140, 142, 143, 146, 161, 167, 168, 242, 246, 247, 248, 256, 292, 293, 322
 Ферхуген Дж. 344, 363
 Филлипс В. 153
 Фишман М. Ф. 310
 Флёров Г. Н. 37, 38
 Флоренский К. П. 363
 Фогт И. Г. Л. 16, 246, 247, 281
 Форд Е. 237
 Франке 382
 Франк-Каменецкий В. А. 242, 243
 Франс А. 78
 Френкель Я. И. 52
 Фридман А. А. 39, 43
 Фрим У. 311
 Фрондел К. 243
 Фуке Ф. 10, 11

Хаджи В. С. 245
 Хакман В. 344
 Харадзе Е. К. 86
 Харви Б. 37
 Харкер Р. 261
 Хатчет У. 32
 Хатчинсон Дж. 389
 Хафнер С. 202
 Хевеши Д. 36
 Хейердал Т. 371
 Хесс Ф. 246, 253
 Хетчикова Л. Н. 243
 Хёфс И. 72, 73, 77
 Хидеки Юкава 53
 Хитаров Н. И. 11, 186, 277
 Хойл Ф. 39, 40
 Холл А. 102, 258
 Холл Дж. 10
 Холл Р. 340
 Холмквист П. 341
 Холмс А. 70
 Холмс Р. С. 317
 Холшевников К. В. 4
 Хофстедтер Р. 52
 Христофоров К. К. 198
 Хрущёв К. Д. 11
 Хуан У. Г. 322, 348, 349
 Хэнли К. 218

Чермак Г. 14, 194
Чернов В. М. 349
Черный П. 255
Чернышкова Л. П. 254
Черняховский А. Г. 331
Чухров Ф. В. 315

Шабад Л. 382
Шабынин Л. И. 259
Шарицер Р. 246
Шварц С. С. 381, 389, 390, 394, 399
Шварцшильд М. 39, 81
Швецов М. С. 315
Шееле К. 31, 33
Шеллер В. 246, 253, 302
Шерер Дж. 11, 176
Шешулин Г. И. 251
Шибольд Г. 233, 234
Шигорова Т. А. 222
Широков Ю. М. 4, 48, 67
Шкловский И. С. 52, 78, 85, 149
Шлюкова З. В. 209
Шмакин Б. М. 222, 246, 254, 256, 258
Шмидт О. Ю. 89
Шмольский Э. В. 52
Шрамм Т. 382
Шредингер Э. 386
Штейнман Р. Я. 171
Штроемeyer Ф. 33
Шуколюков Ю. А. 66, 70
Шумилов А. 355, 357
Шухерт 317

Шербаков Д. И. 278, 279
Шербаков Ю. Г. 164
Шербина В. В. 17, 327, 171
Шукарев С. А. 133, 271

Эдельштейн И. И. 331
Эйблсон Ф. 36
Экеберг А. Г. 32
Эккерман Г. 180
Элассер У. 130
Элерс Э. 175
Эли де Бомон Ж. 280, 340
Эльяшевич М. А. 171
Эммонс 281
Эмпедокл 27, 28
Энгельгардт В. А. 386
Эпикур 28, 29
Эрстед Ж. К. 33
Эскола П. 340, 342, 343, 344, 345
Эссин 128
Эшкин В. Ю. 243

Юдин Н. П. 4, 48, 67
Юшкин И. П. 310

Ярошевский А. А. 159, 123
Яхонтова Л. К. 302

Adams J. B. 278
Akella J. 273
Amiruddin A. 299

Ballman A. A. 244
Banks N. 215
Barany R. 220
Baumann Z. 165
Benjamin B. M. 243, 244
Bowen I. S. 391
Bowen N. E. 221
Boyle R. W. 282
Bragg W. L. 194
Briggs M. 117
Burnham C. W. 182

Calk L. C. 191
Cameron K. L. 207
Canapathy R. 115
Canillo E. 209
Cassedane J. 251
Cate R. B. 146
Champess P. 199
Chisholm J. E. 209
Chudoda K. F. 244
Copley P. 199

Daly R. A. 155
Decate Y. G. 296, 297, 298, 299
Dennen W. 243, 244

Ehmann W. 299
Engel A. E. J. 220
Engel C. G. 220
Eugster H. P. 221

Finger L. W. 190
Flehmig W. 241
Forchhammer J. G. 282

Gasparin M. 232
Ghose S. 205, 206
Goldschmidt W. M. 154
Grabes M. C. 312
Gresens R. L. 273
Grig J. A. 75

Hamaguchi H. 296, 297
Hanisch M. 243
Hardei U. 241
Headlee 299
Heinrich E. W. 220
Horn 298, 299
Huk Ch. 244
Hunter 299

Jahus R. H. 182
Jeffery P. G. 296, 297, 298

Kawahara A. 205
Keith M. P. 242

Knorring V. 252
Kohn H. W. 243, 244
Konno Hiroshi 242
Krumbein W. C. 315, 316
Kuhn W. 129
Kuroda R. 297

Landergren S. 297
Leake B. 205, 211
Lehamann G. 244
Lentilli M. 312
Lias N. C. 244
Lindsley D. H. 209
Lorimer F. 199

Miller C. 221
Mizutani S. 239
Moore W. 244
Morimoto N. 196, 205

Nakajima Y. 223
Nockolds S. R. 155
Noddack J. 297
Nunnetal 299

Ohaski H. 205
Orliac M. 215

Pace E. 242
Pettijohn P. T. 317
Phillips R. 211
Puckett A. 244

Quesada A. 243

Ramsey W. H. 129
Rankama K. 118, 189, 198, 211, 220
Riley 299

Rittman A. 129
Rogers C. G. 388
Rowbotham G. 211
Rudd D. W. 244

Sahama Th. 118, 189, 198, 211, 220
Sandberger F. 282
Sandell E. B. 296, 297
Sansoni G. 217
Sanz J. 215
Scheel H. J. 232
Sehmineke H. U. 182
Sharp R. 242
Siegenthaler U. 76
Sietz J. 243
Sinhaseni 299
Sloss L. L. 315, 316
Snyder D. 251
Stöffler D. 238, 241
Stone W. 215

Ternisien L. A. 135
Thompson R. N. 209
Turekian K. 296, 298, 299
Tuttle O. F. 182, 221, 242

Waal S. A. 191
Warren B. E. 194
Watanabe T. 223
Wedephol H. 296, 298
Whitfield M. 362
Winchester J. W. 376
Windom H. 380
Wood D. L. 244
Wyllie P. I. 121

Yoder H. S. 221

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Агпаитный ход кристаллизации 173
Адроны 51
Активность распада ядер 68
Анатексис 341
Артериты 341
Астеносфера 153
Астероиды 87
Астрономия всеволновая 78
 — оптическая 78
Атмосфера 372
Аэролиты 117

Бактерии нитрифицирующие 329
Биметасоматоз 260

Вениты 341
Взаимодействие частиц сильное 50
 — — слабое 50
Выветривание 322

Галактики с активными ядрами 80
Геосферы (оболочки Земли):
 кора 122
 мантия 122, 125—127
 ядро 128
«Геохимические звезды» 8
Геохимический конденсатор 222
Геохимический критерий вольфрамо-
 ности 307
Гидросфера 355
Гипергенез 313, 322
Глюоны 51
Границы раздела Земли:
 поверхность Вихтера—Олдхе-
 ма—Гутенберга 122
 поверхность Конрада 122
 поверхность Мохоровичича 121

Дважды магические ядра 62

Дефект массы ядра 54
Диагенез 313
Диаграммы геохимические 140
Диафторез 341
Диссипация 375
Диэлектрическая постоянная воды
 357

Жилы метасоматически-конкрецион-
 ные 290

Закон действующих масс 173
 — объемов 341

Изобары 53
Изомеры 54
Изотоны 53
Изотопы 53
Источники минерального вещества
 272
 — гидротермальных растворов
 279

Катагенез 313
Квазары 78
Квазичастица 50
Кварки 51
Кларки 161
Кларки концентрации 166
Кометы 87
Компоненты инертные 259
 — малоподвижные 259
 — подвижные 259

Кора выветривания 330
 — — гипербазитов 333
 — — кислых пород 337
 — — средних пород 334

Космическая пыль 88
Космогония 78
Космология 78

Коэффициент разделения изотопов 72
Коэффициент энергетический (ЭК)
136
Кристаллизация магмы 180

Линия котектическая 174
Литогенез 313
Литосфера 153

Магические числа 60
— — нейтронов 61
— — протонов 53, 61
— — ядра 61

Мазеры 80
Мезосидериты 116
Мезосфера 374
Месторождения вольфрамовые 297
— шеелитовые 301

Метагенез 313
Метаморфизм 340, 343
— контактовый 340
— прогрессивный 340
— региональный 340

Метеориты 88, 114
Метеорные тела 88
Методы поисков полезных ископаемых биохимические 394
— — — — — геохимические 21

Мигматиты 341
Минерализаторы 181
Минералы группы биотита 216
— — мусковита 222

Минералы типоморфные 341
Минеральные фации 341
Модели атомных ядер:
«жидкой капли» 53
оболочечная 53
оптическая 53

Ноосфера 398

Оболочка гидросферы непрерывная 355
— — прерывистая 355

Околожильные изменения 307
Окисфера 161

Палингенез 341
Палласиты 116
Параген 139
Парагенезис химических элементов 6
Пегматиты керамические 247

— редкометалльные 247
— слюдоносные 247

Планеты Солнечной системы и их спутники:

Венера (86, 96); Ганимед (104), Деймос (102), Европа (104), Земля (120), Ио (104), Каллисто (104), Луна (108), Марс (86, 99), Меркурий (86, 94), Нептун (86, 106), Нереида (107), Плутон (107), Сатурн (86, 105), Титан (105), Тритон (107), Уран (86, 105), Фобос (102), Юпитер (86, 102)

Поверхностное натяжение 357
Породообразующие минералы 307
Породы метаморфические 338
Правило Оддо—Гаркина 153

— фаз Гольдшмидта 17

Принцип Ле Шателье 341
Природа гидротермальных растворов 271

— растворов 271

Прокаринты 395
Процессы геохимические 25
— минералообразующие 18
— неравновесные ядерные 42

Пульсары 81

Радиоактивные процессы 66
— — ядра 66

Радиоактивный распад:

α 67
 β 67
 γ 67

Растворимость компонентов 173
Реакционный принцип Боуэна 178
Реголит 109
Роль живого вещества 327

Самовоспроизведение 395
Свойства минералов типоморфные 187
— элементов физические 8
— — химические 8

Седиментогенез 313
Сейсмические волны «вторичные» 121

— — «первичные» 121

Серобактерии 329
Сидериты 115
Сидеролиты 116

Скарны диффузионные 260

— инфильтрационные 260

Соленость 358

Солнечная корона 90

Солнечная постоянная 93

Солнце 86, 90

Соотношение протонов и нейтронов 58

Состав вулканических газов 183

Спин 50

Стадии вулканического процесса 183

Стандартная хлорность 358

Стратосфера 372

Тахион 55

Тектиты 117

Теплоемкость 356

Теплопроводность удельная 358

Теплота испарения воды 357

— плавления воды 356

Термосфера 374

Точка Пастера 397

Тропосфера 372

Удельная энергия связи нуклонов в ядре 56

Упаковочный коэффициент 56

Фации метаморфизма:

— амфиболитовая 344

— глаукофан-лавсонитовая 343

— гранулитовая 344

— зеленосланцевая 344

— пренитовая 343

— цеолитовая 343

— эклогитовая 343

Фермион 50

Фотосфера 90

Хромосфера 90

Частицы виртуальные 133

Эволюция атмосферы 372

— галактик 84

— звезд 82

— океана 355

— органических веществ 394

Экзоскарны 259

Экзосфера 374

Элементы атмофильные 172

— биофильные 172

— литофильные 170

— рассеянные 166

— редкие 166

— сидерофильные 172

— халькофильные 171

Эндоскарны 259

Энергетический спектр частиц 50

Энергия вакуума 133

— космического излучения 149

— покоя 55

— связи нуклонов в ядре 54

— Солнца 146

— фазовых превращений 143

— электронных переходов в атомах 136

— ядерных превращений 134

Энтропия плавления силикатов 180

Владимир Федорович Барабанов

ГЕОХИМИЯ

Редактор издательства Л. А. Рейхерт
Переплет художника Б. Н. Осенчакова
Технические редакторы И. Г. Сидорова, Н. П. Старостина
Корректоры М. И. Витис, В. Н. Малахова

ИБ № 5348

Сдано в набор 05.07.85. Подписано в печать 19.11.85. М-32330. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага кн.-журн. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 26,5 + 1 вкл. (0,17 усл. печ. л.). Усл. кр.-отг. 27,17. Уч.-изд. л. 28. Тираж 7000 экз. Заказ № 1334/644. Цена 1 р. 30 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра». Ленинградское отделение. 193171, Ленинград, С-171, ул. Фарфоровская, 18.

Ленинградская типография № 4 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 191126, Ленинград, Д-126, Социалистическая ул., 14.