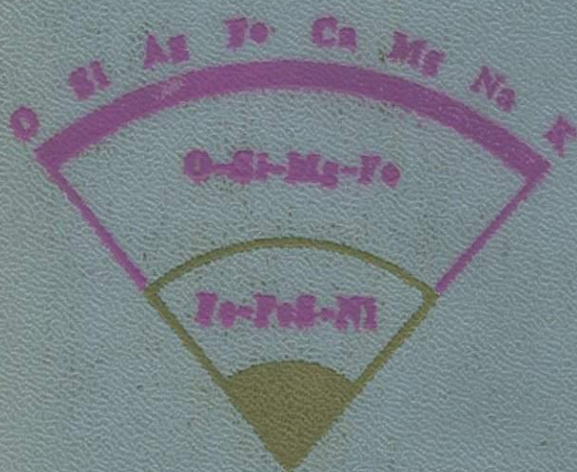


Г.В. ВОЙТКЕВИЧ, В.В. ЗАКРУТКИН

ОСНОВЫ ГЕОХИМИИ



I733



Войткевич Г.В.

Закруткин В.В.

Основы геохимии.

М., 1976.

Гр. IIк.

29/28	245		
244	28/18		
233	6/11 28		

Г. В. ВОЙТКЕВИЧ, В. В. ЗАКРУТКИН

ОСНОВЫ ГЕОХИМИИ

Допущено Министерством
высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов
геологических специальностей вузов

1733



МОСКВА, «ВЫСШАЯ ШКОЛА», 1976



Войткевич Г. В., Закруткин В. В.

В71 Основы геохимии. Учеб. пособие для студентов геологических специальностей вузов. М., «Высш. школа», 1976.
368 с. с ил. и табл.

В книге освещены основные проблемы геохимии, взаимоотношение ее с другими науками, история геохимии, приведены основные сведения о строении вещества, необходимые для понимания геохимических процессов. Много внимания уделено проблеме распространения химических элементов в различных природных системах, закономерностям изотопных соотношений. Строение, состав и основные физические свойства Земли изложены с учетом последних достижений геофизики и космохимии. Описаны формы нахождения химических элементов в природе, химия верхних оболочек Земли, роль живого вещества в геохимических процессах биосферы Земли, основные особенности геохимических процессов, проблема происхождения и химической эволюции Земли, вопросы формирования океана и атмосферы, основные геохимические особенности наиболее распространенных элементов земной коры.

В 20805—114 91—76
001(01)—76

552

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время в связи с возросшим значением геохимии во многих направлениях исследований земной коры и ее минеральных богатств потребность в учебном руководстве по этой науке очень большая. Предлагаемое учебное пособие по общей геохимии написано в соответствии с программой для геологических специальностей университетов. Однако трактовка отдельных вопросов геохимии выходит за пределы утвержденных программ в связи с накоплением новых данных геохимических исследований, а также в связи с исследованиями космических тел автоматическими аппаратами, обнаружившими вполне естественную и глубокую связь проблем геохимии и космохимии.

В книге изложена новая оригинальная трактовка проблемы происхождения Земли в свете современных данных космохимии и геохимии, освещены главнейшие проблемы геохимии, выдвигаемые современным ходом развития наук о Земле. Основная часть книги написана проф. Г. В. Войткевичем. Раздел о формах нахождения элементов и изоморфизме в главе V и глава XI — геохимические процессы при метаморфизме — написаны доц. В. В. Закруткиным.

Авторы надеются, что предлагаемая книга может облегчить усвоение основ геохимии не только геологам, но также и студентам других специальностей, которые прямо или косвенно в своей производственной и научной деятельности сталкиваются с великим круговоротом химических элементов в природе.

В процессе работы над книгой были получены ценные советы и критические замечания от рецензента — кафедры минералогии и геохимии Киевского ордена Ленина государственного университета. Нам весьма приятно выразить глубокую признательность сотрудникам этой кафедры — профессору Т. Н. Агафоновой, доцентам В. Т. Латышу и В. И. Цыбульскому.

ВВЕДЕНИЕ

Глава I

ПРЕДМЕТ И ЗАДАЧИ ГЕОХИМИИ

Это изумительная наука, знаете! Она еще мало развита сравнительно с другими, но уже и теперь она представляется мне каким-то всевидящим оком. Ее зоркий смелый взгляд проникает и в огненную массу Солнца, и во тьму земной коры, и в невидимые частицы вашего сердца, и в безмолвную жизнь дерева.

А. М. Горький

СОДЕРЖАНИЕ ГЕОХИМИИ

Современные достижения в области изучения строения вещества — кристаллов и атомов, атомных ядер и элементарных частиц, сверхплотных фаз и органических соединений — раскрывают широкие возможности в познании естественной истории химических элементов в пределах видимой части космоса и в пределах нашей Земли.

Изучение естественной истории атомов химических элементов во многом способствует пониманию основных факторов развития нашей планеты и позволяет совершенно по-новому представить себе механизм образования земной коры, слагающих ее горных пород и минералов, закономерностей формирования месторождений полезных ископаемых. Отсюда нетрудно представить себе геохимию как науку о Земле, в которую наиболее глубоко проникли идеи современной атомистики. Пожалуй, трудно назвать такую другую науку о Земле, которая была бы так взаимосвязана с современной научно-технической революцией, как геохимия.

По мнению основателей геохимии Ф. Кларка, В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана и В. М. Гольдшмидта, содержание геохимии может быть выражено следующим образом.

По Ф. Кларку (1924), «в наших целях каждая порода может рассматриваться как химическая система, в которой под действием различных агентов происходят химические изменения. Каждое такое изменение связано с нарушением равновесия и последующим возникновением новой системы, которая при новых условиях становится более устойчивой. Изучение этих изменений и является предметом геохимии».

По В. И. Вернадскому (1927), «геохимия научно изучает химические элементы, т. е. атомы земной коры, и, насколько возможно, всей планеты. Она изучает их историю, их распределение и движение в пространстве — времени, их генетические на нашей планете соотношения».

По А. Е. Ферсману (1932), «геохимия изучает историю химических элементов — атомов в земной коре и их поведение при различных термодинамических и физико-химических условиях природы».

По В. М. Гольдшмидту (1954 г., в редакции А. Мюира), «современная геохимия изучает распределение и содержание химических элементов в минералах, рудах, породах, почвах, водах и атмосфере и циркуляцию элементов в природе на основе свойств атомов и ионов».

В руководстве по геохимии А. Поланьского и К. Смуликовского, вышедшем в Варшаве в 1969 г., дается очень лаконичное определение содержания этой науки: геохимия есть естественная история химических элементов.

Из приведенных определений ближе всего к современному состоянию науки следует считать те, которые подчеркивают исторический характер геохимии. Это формулировки В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана и польских геохимиков. Определе-

ние содержания геохимии как науки об истории земных атомов не только предполагает обязательное решение такой важной задачи, как изучение распределения элементов в различных природных объектах, но и подключает геохимию к главной задаче всех наук о Земле — выяснению происхождения и истории развития нашей планеты и законов этого развития. Таким образом, современная геохимия изучает историю атомов химических элементов Земли.

Геохимия как новая наука о Земле возникла из тесной взаимосвязи фундаментальных наук о природе — физики и химии с науками геологическими: минералогией, петрографией, геологией. Связь геохимии с ближайшими родственными естественными науками по идее А. Ферсмана может быть выражена схемой, представленной на рис. 1.

Связь геохимии с физикой и химией имеет особый характер. С одной стороны, геохимия широко использует экспериментальную методику физики и химии при решении задач изучения распределения элементов в различных телах Земли. С другой стороны, геохимия для объяснения ассоциаций элементов в природе широко использует основные законы физики и химии, а также данные, относящиеся к параметрам атомов и физико-химическим свойствам элементов. Для решения ряда геохимических задач неизбежно участие физиков-экспериментаторов, в частности при изотопных измерениях, при применении методов нейтронной активации и др. Особая роль принадлежит физике и химии в моделировании химических процессов, отвечающих условиям глубоких недр Земли. Многие крупные открытия в области физики впоследствии приобретали выдающееся значение в науках о

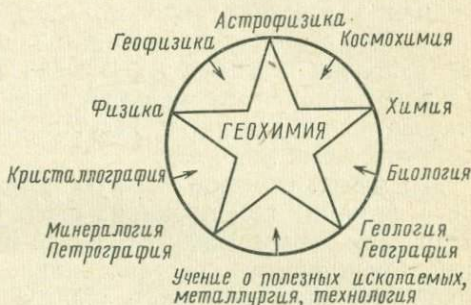


Рис. 1. Взаимоотношение геохимии с родственными науками

Земле. Как отмечал В. И. Вернадский, физик, работая вне кругозора геолога, иногда открывает область новых геологических явлений.

Геохимия тесно связана с геофизикой. Вопросы энергетики различных зон нашей планеты связаны с распределением носителей активной энергии — радиоактивных элементов, которое осуществляется по геохимическим законам. Можно считать, что с атомарным составом мантии связаны явления сейсмике и геотермии, электропроводности вещества и его магнитные свойства, полиморфные превращения и реакции в условиях высокого давления. Иначе говоря, поскольку химический состав земного вещества определяет его физические свойства, постольку геохимия неразрывно связана с геофизикой. Поисковые работы на ряд месторождений полезных ископаемых (газы, нефть, радиоактивные элементы) ведутся одновременно геофизическими и геохимическими методами.

Мы можем отметить важную и значительную роль кристаллохимии в развитии геохимических идей. Кристаллохимия служит также связующим звеном между геохимией и кристаллографией и минералогией. Современная кристаллохимия, вооруженная тончайшей методикой рентгеноструктурного анализа, доставляет для геохимии данные первостепенной важности. Ценность этих данных определяется тем, что подавляющее количество химических элементов земной коры находится в соединениях, обладающих кристаллической структурой. В современной минералогии резко усиливается кристаллохимическое направление, дающее наиболее глубокое объяснение свойствам минералов и их генезису. Мы можем отметить ряд проблем химии земной коры, которые одинаково важны для геохимии и минералогии. Сюда относятся проблемы минералотермометрии, состава минералообразующих растворов, изоморфизма в зависимости от условий и др. Геохимия связана с минералогией в той степени, в какой химический элемент связан с твердыми химическими соединениями. По А. Е. Ферсману, минералогия была той наукой, в которой в первую очередь происходило накопление обильного фактического материала, послужившего основанием современной геохимии. Однако главным объектом минералогии остается твердое химическое соединение — минерал, объектом геохимии — атом.

Задачи геохимии теснейшим образом переплетаются с петрографией и литологией. Образование отдельных минеральных ассоциаций в виде горных пород различного типа — закономерный процесс, который требует знания физико-химических свойств тех систем, из которых образуется порода как более устойчивая система в конкретной геологической обстановке. Дифференциация магмы, явления ассимиляции, метасоматоза и контактового метаморфизма сопровождаются перегруппировкой атомов. Образование любой горной породы есть результат перегруппировки наиболее распространенных элементов: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H, Ti, P. Во всех перечисленных химических анализов пород, как известно, фигурируют эти элементы или их окислы. Химическая сторона изучения горных пород приобрела настолько важное значение, что возникла *петрохимия* — наука о законах изменения состава горных пород. Но любая порода содержит все устойчи-

чивые элементы периодической системы и поэтому распределение элементов по минералам пород и в различных типах пород представляет собой уже геохимическую задачу, связывающую геохимию с петрографией.

Образование осадочных пород связано с кардинальным перераспределением химических элементов между жидкими и твердыми фазами и коллоидными системами, поэтому литогенез включает ряд непосредственно геохимических вопросов. Известно, что многие породы являются результатом химического осаждения элементов из концентрированных растворов, и здесь геохимический процесс выступает в «чистом» виде. В связи с этим неудивительно, что ряд крупных литологов оказались перед необходимостью решать геохимические вопросы при выяснении сложных процессов седиментации в разных физико-химических условиях.

Таким образом, единство геохимии — минералогии — петрографии реально отражает существующее в природе единство атома — минерала — горной породы.

Прогресс геохимии в значительной мере способствует развитию геологии и географии. Химический подход к изучению геологических явлений становится неизбежным при изучении процессов выветривания, явлений окраски ландшафта, формирования ландшафтных зон суши и биогеохимических зон моря. В то же время геохимия при исследовании явлений прошлого неизбежно идет одной дорогой с исторической геологией и палеонтологией. Решение кардинальных проблем исторической геологии определяется, собственно говоря, геохимическими методами: методом изотопной палеотермометрии (по отношению изотопов ^{18}O : ^{16}O в карбонатах раковин морских организмов) и радиологическими методами датировки возраста. Как отмечал А. Ферсман, оценка времени, которая лежит в основе геологии как науки исторической, связана с развитием геохимических и радиологических идей. Геологическая наука приобретает шкалу времени для оценки масштабов различных явлений. По изотопам кислорода стали определять температуру древних морей в числовых единицах (градусах). Это существенно расширило и уточнило возможности палеогеографических реконструкций и способствовало решению вопросов палеоэкологии.

У геологии геохимия заимствует принцип актуализма, так как законы физико-химических равновесий и радиоактивного распада в геологическом прошлом были такие, как и сейчас.

Взаимосвязь между отдельными частями ландшафта геологического прошлого и настоящего устанавливается наиболее глубоко геохимией, которая выявляет вещественный обмен между разными верхними геосферами и живым веществом суши и моря. Возникшие от космической радиации меченые атомы (^3H , ^{14}C и др.) позволяют уточнить особенности газового баланса в атмосфере, литосфере и глубинную циркуляцию вод мирового океана.

Особую роль в геохимических процессах играет живое вещество — планетарная совокупность массы животных и растений. Газовый баланс планеты и круговорот большинства химических элементов происходят при прямом и косвенном участии организмов биосферы —

оболочки жизни Земли. Отсюда очевидной становится связь геохимии с биологией, конкретно выразившаяся в возникновении *биогеохимии*, начало которой положено трудами В. И. Вернадского. Питание, дыхание, рост и размножение организмов, усваивающих энергию солнечной радиации, определяют существование живого вещества в состоянии крайней напряженности и агрессивности по отношению к пространству. Все это своеобразно преломляется в истории химических элементов. Живое и косное вещества взаимно переплетаются в процессе непрерывного геохимического круговорота элементов, охватывающего атмосферу, растения, почву, природные воды и поверхность литосферы. Поэтому геохимия приобретает все более тесные связи с агрохимией и почвоведением, которые способствуют развитию сельского хозяйства.

Любое месторождение полезных ископаемых представляет собой концентрацию одного или чаще нескольких химических элементов, которая помимо геологических и петрографических факторов определяется еще и законами геохимии. Поэтому геохимия становится основой для истолкования генезиса многих месторождений. Решающая роль принадлежит геохимии в деле поисков редких и рассеянных элементов, которые оставляют следы своего присутствия в прилегающем к месторождению пространстве — почвах, растениях, водах и горных породах, подземных газах. Геохимия приобретает большое практическое значение, ее связь с учением о полезных ископаемых становится все более тесной.

С могучим развитием промышленности и техники многие крупные месторождения ценных металлов быстро иссякают, и перед геохимией и технологией возникает трудная и величественная задача будущего — найти и освоить участки с повышенным содержанием полезных металлов, которые в настоящее время не могут быть отнесены к месторождениям в обычном их понимании ввиду относительно низкого содержания полезного ископаемого. Учение о полезных ископаемых сейчас все теснее связывается с геохимией и привлекает все чаще методы геохимии изотопов для выяснения генезиса, возраста и этапов формирования рудных и нерудных месторождений.

Современная геохимия не только способствует удовлетворению насущных нужд человечества — расширению минерально-сырьевой базы, но и поднимается до высочайших теоретических обобщений, касающихся истории вещества Земли в связи с эволюцией атомов в космических системах. Геохимия и космохимия в содружестве с астрофизикой утверждают единство мира во всем его многообразии языком законов атома, языком изотопных соотношений. Геохимическая история атомов есть лишь часть (продолжение) космической их истории, и, по существу, геохимия представляет собой часть космохимии (наиболее развитую ее область) в той же мере, в какой Земля является частью солнечной системы и Галактики. И вещество Земли отражает далекие во времени космические процессы, которые привели к определенному количественному набору разновидностей атомов и тем самым предопределили всю красочность и величие колебаний рода человеческого, возможные лишь при данном составе земного вещества.

По определению В. И. Вернадского, геохимия — наука XX в. Однако корни геохимии уходят в далекое прошлое истории естествознания. Уже в античное время существовали некоторые представления об естественной истории атомов, но они неизбежно носили натурфилософский характер.

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

В Западной Европе в эпоху средневековья познание химического состава природных тел происходит стихийно в связи с трудами алхимиков и их последователей. Наиболее яркая фигура конца этой эпохи — Теофраст Парацельз (1493—1541), утвердивший химию в медицине и высказавший ряд идей, близких к геохимии, о круговороте веществ в природе. Его современник Г. Агрикола (1494—1555) изучал рудные месторождения Центральной Европы и в своих работах дал первую сводку знаний того времени по металлургии, минералогии и горному делу. В этих работах мы встречаем некоторые геохимические идеи, связанные с генезисом минералов.

Первостепенное значение в истории химии имело введение понятия о химическом элементе как последней инстанции делимости вещества, составной части всех природных образований. Понятие о химическом элементе было введено в науку английским врачом и химиком Робертом Бойлем (1627—1691). Бойль интересовался также химией океана и атмосферы. Он выполнил первые анализы морской воды и указал на сложный состав атмосферного воздуха. Исследования Р. Бойля совпали со значительными успехами горнорудного дела в Центральной Европе и развитием механики. Зарождение небесной механики (труды И. Кеплера и И. Ньютона) и установление того факта, что движение небесных тел происходит по тем же законам, что и движение тел на поверхности Земли, неизбежно привело к заключению о единстве сил во вселенной и натолкнуло на мысль о единстве земной и космической материи. В 1676 г. Христиан Гюйгенс (1629—1695) впервые высказал идею о единстве химического состава космоса. Как отмечал В. И. Вернадский, исключительно глубоко проанализировавший историю развития геохимии, Х. Гюйгенс в труде «*Kosmotheogos*» (1704), который он завершил за несколько недель до смерти, высказал самые сокровенные мысли о строении мира. В нем отчетливо выражены два принципа огромной важности: тождество материального состава и сил во всем космосе и понятие о жизни, как о чем-то резко отличным от косной материи и как о явлении космическом.

Вопросы химии Земли в планетарных масштабах были затронуты в работах Э. Галлея (1656—1742) и Л. Бюффона (1707—1788). Э. Галлею принадлежит первая попытка определения возраста океана по накоплению в нем солей, приносимых реками с поверхности суши. Л. Бюффон в «*Эпохах природы*» (1780) нарисовал первую картину

истории Земли, начиная от ее огненно-жидкого состояния. Несколько ранее Г. В. Лейбниц (1646—1716) выступил с утверждениями об огненно-жидком начале Земли. По его мнению, с огненно-жидким началом Земли связана ее шаровидная форма.

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

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

Из сказанного следует, что во многих вопросах М. Ломоносов намного опередил науку своего времени. Однако в связи со слабыми научными связями между странами и ограниченностью научной информации в целом идеи М. Ломоносова не нашли последователей за пределами России.

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

Дж. Пристли (1733—1804) и А. Лавуазье (1743—1794) окончательно устанавливают химический состав воздуха. Открываются новые элементы. Г. Дэви (1778—1829) исследует рудничные газы, газы вулканов, открывает с помощью электролиза щелочные металлы — натрий и калий.

В 1794 г. в Риге выходит книга Э. Ф. Хладного (Хладни, 1756—1827), члена-корреспондента Российской Академии наук, в которой

доказывается космическое происхождение метеоритов. Ранее они считались земными образованиями. В 1802 г. В. Говардом в Англии и в 1804 г. Т. Е. Ловицем в России были выполнены первые химические анализы метеоритов. В то же время было обнаружено их минералогическое отличие от горных пород Земли. В 1807 г. профессор Харьковского университета А. Стойкович предположил, что метеориты — продукты распада одной из планет солнечной системы. В метеоритах были обнаружены те же химические элементы, что и на Земле. Это подтверждало в общих чертах идею единства химического состава мироздания. В то же время выясняются основные черты химического состава горных пород земной коры.

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

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

В познании химического состава отдельных минералов земной коры большая заслуга принадлежит шведскому химику И. Я. Берцелиусу (1779—1848), открывшему Ce, Se, Th, Ta и получившему в чистом виде Si. Его исследования подвели прочный фундамент под здание будущей геохимии. Минералогию он определял как химию земной коры.

Один из видных натуралистов XIX в. — Александр Гумбольдт (1769—1859) чрезвычайно близко подходит к пониманию геохимической роли растений, закладывает основы биогеографии. В ранних работах он отмечает влияние организмов на окружающую среду. Совместно с французским химиком Ж. Л. Гей-Люссаком он доказывает однородность химического состава атмосферы на разных высотах, определяет состав воды в единицах объема кислорода и водорода. В своем монументальном пятитомном сочинении «Космос» А. Гумбольдт стремился выявить многообразие связей между различными частями природы. В пятом, неоконченном томе он вернулся к проблеме влияния жизни на окружающую среду.

Польский химик и врач Андрей Снядецкий (1768—1836) в работе, изданной в 1804 г. в Вильно на польском языке, устанавливает правило, по которому рост массы живого вещества и его геохимическое действие в связи с питанием и дыханием при смене поколений идет

обратно пропорционально массе организма. Он первый высказал мысль о закономерном круговороте всех химических элементов земной коры.

Ж. Б. Дюма (1800—1884) и Ж. Буссенго (1802—1887) во Франции, К. Шпренгель (1787—1859) и Ю. Либих (1803—1873) в Германии и их последователи закладывают основы агрохимии и устанавливают геохимическое значение зеленых растений (ведущий фактор) в газовом балансе нашей планеты. Ю. Либих и К. Шпренгель выясняют значение «зольных элементов» в жизни растений — значение их в плодородии почвы.

Карл Бишоф (1732—1870) в 1847 г. выпустил крупную монографию по химической и физической геологии «Lehrbuch der chemischen und phisikalischen Geologie». В начале своей деятельности он был плутонистом, позже перешел на позиции непутони́зма. Он доказал большое значение воды в химических процессах поверхности Земли, собрал большое количество геохимических данных, нарисовал яркие картины истории многих химических элементов, показал, что история их может быть представлена в виде круговых процессов.

Французский геолог Ж. Б. Эли-де-Бомон (1798—1874), плутонист и один из основоположников контракционной гипотезы развития Земли, связал историю химических элементов с магматическими и вулканическими процессами. Он показал огромное значение воды в этих процессах, ввел понятие о вулканических эманациях, развил идеи о связи химических элементов с геологическими процессами. Он впервые выяснил концентрацию элементов в горных породах и коре выветривания, указав, что наибольшее количество элементов ассоциируется с гранитами, к которым приурочена концентрация Sn, W, Mo, Nb, Ta, U, Th, редких земель. Одновременно он отметил, что указанные элементы сосредотачиваются преимущественно в краевых частях гранитных интрузий. По Ж. Эли-де-Бомону, большинство химических элементов проникло в земную кору в первичные эпохи истории земного шара и в последующие геологические эпохи происходило лишь их перемещение. Ж. Эли-де-Бомон впервые нарисовал картину химической эволюции Земли, основываясь на физических и химических свойствах элементов. По его представлениям, в первичную космическую эпоху истории Земли элементы были в свободном состоянии и химически не связанными. В дальнейшем, при соединении с кислородом в процессе космического земного «пожара» выделилась огромная энергия, которую мы ощущаем в настоящее время. Продукты горения — кислородные соединения, отделившись от металлического ядра, сформировали верхнюю оболочку планеты. В последующие эпохи с уменьшением химической энергии появилась возможность возникновения жизни; процессы перераспределения элементов по их химическим свойствам стали очень медленными. На более высоком уровне идеи Эли-де-Бомона в дальнейшем развивались Тамманом.

И. Брейтгаупт (1791—1873) шел в геохимических исследованиях эмпирическим путем. Он учел опыт рудного дела, наблюдал ассоциации минералов в месторождениях и выяснял закономерности этих ассоциаций. Опыт столетней деятельности Фрейбергской горной школы был им обобщен в монографии «Paragenesis der Mineralien», 1849 г.,

после его работы понятие о парагенезисе прочно вошло в науку.

Как известно, первая половина XIX в. ознаменовалась большими достижениями в области геологии. Постепенно на смену односторонним схемам плутонистов и нептунистов приходят эволюционные представления, развиваемые Ч. Лайелем. Применение палеонтологического метода позволило в 1830—1840 гг. создать стратиграфическую колонку. В этот период в истории геологии появляется термин «геохимия». Он был введен швейцарским химиком Х. Шенбейном (1791—1867) в 1838 г. В 1842 г. Шенбейн писал: «Уже несколько лет тому назад я публично высказал свое убеждение, что мы должны иметь геохимию, прежде чем может идти речь о настоящей геологической науке, которая, ясно, должна обращать внимание на химическую природу масс, составляющих наш земной шар, и на их происхождение по крайней мере столько же, сколько и на относительную древность этих образований и в них погребенных остатков допотопных растений и животных». Однако для возникновения геохимии понадобилось еще некоторое время. Это время наступило после утверждения атомно-молекулярной теории в физике и химии, после выяснения основных особенностей строения атома на основании периодического закона Д. И. Менделеева, после накопления большого числа эмпирических данных по распространению химических элементов в минералах и горных породах, после установления среднего химического состава земной коры в целом.

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

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

Открытие спектрального анализа неограниченно расширило сведения о химическом составе далеких звездных миров и подтвердило тождественность химических элементов Земли и космоса. Спектральный анализ резко увеличил возможности познания химического состава горных пород и минералов, определения содержания в них редких и рассеянных элементов. В 1860 г. Р. Бунзен и Г. Кирхгоф, исследуя спектр минерала лепидолита, обнаружили в нем неизвестные красные и голубые линии. Оказалось, что они относятся к новым элементам — рубидию и цезию. В том же году Р. Бунзен выделил эти элементы из лепидолита и минеральных вод. В 1868 г. с помощью спектрального анализа Ж. Жансен и Н. Локьер установили на Солнце присутствие неизвестного элемента, названного ими гелием. И только

ко 27 лет спустя В. Рамзай обнаружил гелий в составе норвежского клевета.

Периодический закон элементов, сформулированный Д. И. Менделеевым в 1869 г., выразил естественную классификацию химических элементов и вскоре стал путеводной звездой в расшифровке строения атома. Величайшие достижения науки XX в., создание атомной, затем ядерной физики и квантовой механики неизбежно опирались на этот наиболее глубокий закон природы.

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

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

Я. Г. Вант-Гофф (1852—1911) устанавливает закономерности сложных солевых равновесий в период образования штрассфуртских соляных месторождений.

В 1873—1876 г. экспедиция, работавшая на судне «Челенджер», собрала большое количество проб морских грунтов и воды с разных мест Мирового океана. Обработанный в химических лабораториях материал экспедиции позволил определить средний химический состав гидросферы, установить главную особенность состава — постоянство соотношений главных компонентов морской воды на всех географических широтах.

Ф. У. Кларк (1847—1931), занимая должность главного химика геологического комитета США, проводит огромное количество анализов горных пород и в 1889 г. дает первую сводную таблицу среднего химического состава земной коры. В 1908 г. выходит его капитальная сводка по геохимии «Data of Geochemistry». В ней были суммированы результаты работ тысячи исследователей, представлены обширные данные по составу горных пород, почв, вод и всех других природных образований, приведен баланс главных химических элементов в верхних оболочках Земли. В 1924 г. совместно с геологом Г. Вашингтоном он публикует последнюю таблицу средней распространенности элементов в верхнем шестнадцатикилометровом слое Земли. Это крупное научное обобщение стало фундаментом геохимии. Цифры Ф. Кларка и Г. Вашингтона для наиболее обильных элементов мало изменились и сохранили свое значение и в настоящее время.

На рубеже XIX и XX столетий возникает геохимическое направление в науке в России. Его развитие связано с именем выдающегося

натуралиста В. И. Вернадского (1863—1945), в то время профессора минералогии Московского университета. Получив образование в Петербургском университете в период расцвета деятельности Д. И. Менделеева и В. В. Докучаева, В. И. Вернадский начал свою научную работу под руководством последнего. Перейдя в Московский университет и приступив к глубокому анализу истории минералов земной коры, он столкнулся с необходимостью выяснения естественной истории химических элементов. Исторический подход к изучению химических процессов земной коры на основании успехов атомистики — оригинальная черта развития почвоведения и геохимии в России. Как отмечал В. И. Вернадский, «представление о геохимии как науке об истории земных атомов возникло на фоне новой атомистики, новой химии и физики в тесной связи с тем представлением о минералогии, которое проводилось в Московском университете в 1890—1911 гг.».

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

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

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

В. М. Гольдшмидт выступил как представитель норвежской школы минералогов, связанной с именами И. Г. Фогта (1858—1932) и В. Брегера (1851—1940). Он широко использовал ионные радиусы для объяснения формы кристаллов и форм нахождения элементов в минералах. На основании данных о строении атомов и их нахождении в природных телах он в 1924 г. предложил стройную геохимическую классификацию элементов, получившую широкую известность. В. Гольдшмидту принадлежит формулировка целей и задач геохимии

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

Изучение распределения элементов в природе (как одна из существенных задач геохимии) было связано с разработкой новых методов анализа малых количеств вещества, таких как рентгено-спектральный, радиохимический, полярографический.

В 1923 г., опираясь на идеи Н. Бора, предсказавшего ближайший аналог циркония по периодической системе — 72-ой элемент и его основную валентность +4, Г. Хевеши и Д. Костер открывают гафний.

В 1925 г. немецкие химики Вальтер и Ида Ноддак сообщают об открытии рения ($Z = 75$) в колумбите, предсказанного еще Д. И. Менделеевым как аналог марганца (экамарганец). Несколько позже Д. Друце и Ф. Лоринг, воспользовавшись полярографическим методом анализа, разработанным чешским ученым Я. Гейеровским, открывают рений в составе марганцевого минерала пиролюзита. Этим, собственно, завершается открытие всех устойчивых элементов периодической системы.

Исключительно глубокое содержание приобретает геохимия в работах В. И. Вернадского, которые относятся к периоду после Великой Октябрьской революции 1917 г. Невиданные темпы роста индустриализации страны резко повысили спрос на все виды минерального сырья, включая редкие и рассеянные элементы. Это объективно создавало благоприятные условия для развития геохимии в СССР. Начинается дифференциация геохимии на отдельные научные дисциплины. Впервые в СССР в связи с поисками новых месторождений геохимия приобретает практическое значение.

Работы В. И. Вернадского охватывают едва ли не все разделы геохимии, начиная от состава силикатов и кончая составом живых организмов и природных вод. На основе атомно-молекулярной теории В. И. Вернадский по-новому освещает геохимию алюминия, кремния, марганца и углерода, а также геохимию радиоактивных элементов. Благодаря работам В. И. Вернадского выясняется исключительно важная роль живого вещества — мощного концентратора космической энергии Солнца — в миграции химических элементов и в термодинамике нашей планеты в целом. Он один из первых всесторонне оценил значение радиоактивности для всех наук о Земле, показал ее теснейшую связь с геотермикой, геотектоникой, вековым изменением химического и изотопного состава нашей планеты. В. И. Вернадский — организатор Радиевого института, Украинской академии наук, Комитета по метеоритам, биогеохимической лаборатории, позже выросшей в ведущий геохимический институт.

С деятельностью В. И. Вернадского связано начало дифференциации геохимической науки, начало новых направлений в науке о Земле — создание радиогеологии, или ядерной геологии, и биогеохимии.

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

А. Е. Ферсман — один из основателей современной геохимии (1883—1945) в 1912 г. в народном университете им. Шаняевского прочел первый курс геохимии. С тех пор внимание его к вопросам геохимии не ослабевало. После ряда классических работ по геохимии России, полезным ископаемым и пегматитам в 1933—1939 гг. выходит его фундаментальный четырехтомный труд «Геохимия», в котором он дал ряд блестящих обобщений, всесторонне осветил проблему распространенности элементов, связав ее с последними достижениями астрофизики и атомной физики.

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

А. Е. Ферсман — основатель геохимических методов поисков полезных ископаемых, блестящий популяризатор новых идей в геохимии и организатор коллективных геохимических исследований. Он оставил после себя обширный круг учеников и последователей, из которых следует отметить: В. В. Щербину, углубившего наши понимания миграции элементов в зависимости от окислительно-восстановительных условий среды; А. А. Саукова (1902—1964), изучавшего геохимию ртуть, разработавшего теоретические основы геохимических методов поисков полезных ископаемых и наметившего направление исторической геохимии; К. Власова (1905—1964), продолжившего изучение геохимии и минералогии пегматитов, организовавшего Институт геохимии, минералогии и кристаллохимии редких элементов; Б. А. Гаврусевича (1908—1965), изучавшего пегматиты Вольни и создавшего курс лекций по геохимии в Киевском университете; М. Н. Ивантишина (1896—1969), исследовавшего региональную геохимию территорий Дальнего Востока, Урала и Украины и высказавшего оригинальные идеи в области металлогении.

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

Большое значение имели работы И. Фогта (1858—1932) в Норвегии по внедрению основ физической химии в петрологию. П. Ниггли в Швейцарии (1888—1953) по химизму минералов и горных пород в связи с процессами магматической дифференциации. П. Ниггли зани-



мался также и чисто геохимическими вопросами. Как для петрографии, так и для геохимии принципиально важное значение имели экспериментальные исследования Н. Боуэна (1887—1956) в Вашингтоне по равновесиям многокомпонентных силикатных систем.

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

Д. С. Коржинскому принадлежат оригинальные работы по физико-химическому анализу процессов минералообразования при метаморфических и метасоматических процессах. Г. Рамберг рассматривал поведение ионов при формировании метаморфических пород.

Нельзя не отметить оригинальные исследования Т. Барта в Швеции по геохимическому круговороту элементов в верхних горизонтах планеты в связи с формированием осадочных, метаморфических и магматических пород и их взаимными переходами. Эти исследования на более высоком уровне знаний развивают ранее высказанные идеи о большом круговороте вещества земной коры в разных термодинамических условиях. Впервые они были сформулированы в работах И. Д. Лукашевича (1863—1928) и Ч. Ван-Хайза (1857—1918).

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

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

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

Для развития геохимии в последнее время характерны две особенности. Во-первых, геохимические исследования проводятся в крупных научно-исследовательских институтах, богато оснащенных экспериментальной техникой, и ведутся, как правило, группами ученых, состоящих из геохимиков, химиков и физиков. Во-вторых, геохимия все более дифференцируется на отдельные разделы, которые быстро приобретают характер самостоятельных наук.

Ведущим научным учреждением развития геохимии в СССР является Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского

АН СССР. Геохимия успешно развивается во многих научно-исследовательских институтах Академии наук СССР и Министерства геологии СССР, а также в некоторых высших учебных заведениях. Кафедры геохимии организованы в Московском, Ростовском-на-Дону, Ленинградском университетах.

Литература по геохимии становится трудно обозримой. Наиболее важные результаты геохимических исследований публикуются в журнале «*Geochimica et Cosmochimica Acta*», основанном в 1950 г. как международное издание, и в журнале «Геохимия», который издается в СССР с 1956 г.

Литература

(основные учебные пособия и справочники)

- Вернадский В. И. Очерки геохимии. Избр. соч., т. 1, Изд-во АН СССР, 1954.
- Войткевич Г. В. и др. Краткий справочник по геохимии. М., «Недра», 1970 г.
- Гаврусевич Б. А. Основы общей геохимии. М., «Недра», 1968.
- Мияки Я. Основы геохимии. М., «Недра», 1969.
- Мэйсон Б. Основы геохимии. М., «Недра», 1971.
- Сауков А. А. Геохимия. М., «Наука», 1966.
- Тугаринов А. И. Общая геохимия., М., Атомиздат, 1973.
- Щербина В. В. Основы геохимии. М., «Недра», 1972.
- Clarke F. W. The Data of Geochemistry (5 edition) U. S. Geol. Surv. Bull, 770, 1924.
- Krauskopf K. Introduction of Geochemistry. Mac—Graw. Hill Company N. Y. 721, 1967.
- Polanski A., Smulikowski K. Geochemia, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1969.
- Ranckama K., Sahama Th. Geochemistry, The University of Chicago Press. Chicago, 1952.
- Wedepohl K. H. (editor). Handbook of Geochemistry, Springer Verlag Berlin, Heidelberg. New-York, 1969.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗЕМЛИ И КОСМИЧЕСКИХ ТЕЛ

Глава II

ЭЛЕМЕНТЫ И ИЗОТОПЫ В ГЕОХИМИИ

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ СТРОЕНИЯ АТОМОВ

В строении атомов участвуют только три вида элементарных частиц — электроны, протоны и нейтроны. Электроны образуют наружную оболочку атома, от которой зависят химические свойства элементов. Ядра атомов сложены протонами и нейтронами, которые обычно объединяют под общим названием нуклонов.

Заряд атомных ядер выражается целыми числами относительно заряда протона, который принимается равным единице. Атом представляет собой электрически нейтральную систему, поэтому число электронов в его оболочке равно числу протонов.

Химические и геохимические свойства элементов имеют периодический характер и изменяются с увеличением порядкового номера в таблице Д. И. Менделеева. Физическая сущность периодической системы заключается в том, что постепенное изменение электронных оболочек по мере возрастания порядкового номера происходит с периодическим повторением *сходных электронных конфигураций* на более высоком энергетическом уровне. Элементы одной группы таблицы, имеющие сходство физико-химических свойств, обладают сходным строением электронных оболочек.

Каждому периоду соответствует свой определенный слой, который обозначается буквами *K, L, M, N, O, P, Q*. Максимально возможное число электронов в каждой оболочке выражается простой формулой: $N = 2n^2$, где $n = 1, 2, 3, 4$, в то же время n выражает порядок расположения оболочек: $K = 1, L = 2, M = 3$ и т. д. (табл. 1).

Если число электронов в слое не достигло максимально возможного числа, то слой остается незаполненным. Незаполненные слои встречаются у атомов, начиная с четвертого большого периода. Например,

Расположение электронов в отдельных периодах

Периоды	Атомные номера	Элементы	Число электронов в различных слоях							
			K $n=1$	L 2	M 3	N	O 5	P 6	Q 7	
1	1→2	H→He	1→2							
2	3→10	Li→Ne	2	1→8						
3	11→18	Na→Ar	2	8	1→8					
4	19→36	K→Kr	2	8	8→18	1→18				
5	37→54	Rb→Xe	2	8	18	8→18	1→8			
6	55→86	Cs→Rn	2	8	18	18→32	8→18	1→8		
7	87→	Fr→	2	8	18	32	18→	8→	1→	

у калия на внешней N -оболочке один электрон, а у предшествующей нижней оболочке 8, и она остается незаполненной. Аналогичная картина у кальция, и только у Sc начинается внутренняя оболочка M , которая полностью завершает свою достройку у атома меди, образуя 18-электронную конфигурацию. Группы элементов с достраивающимися внутренними оболочками атомов сохраняют обычно внешнюю оболочку с валентными электронами одинаковой конфигурации, поэтому эти элементы представлены близкими атомами и ионами (по размерам), и в природе часто образуют совместную концентрацию. Например, семейство железа, сложенное «переходными» элементами. Наиболее яркий пример — редкие земли (лантаниды).

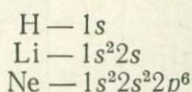
Движение электрона вокруг ядра осуществляется с использованием всех трех степеней свободы (по трем осям координат) и включает собственное его вращение — спин. В соответствии с этим положение электрона в структуре атома может быть описано четырьмя квантовыми числами: главным (n), орбитальным (l), магнитным (m_l) и спиновым (m_s). Они характеризуют величину, форму и наклон электронных орбит, а также направление собственного вращения электрона.

Главное квантовое число определяет номер электронной оболочки или периода и удаленность электронных орбит от ядра. Оно равно порядку расположения периодов в менделеевской таблице и имеет значения $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ и т. д.

Орбитальное квантовое число характеризует форму орбиты электрона и момент количества движения. При главном квантовом числе n оно может принимать значения $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$. Так, например, если главное квантовое число $n = 1$, то $l = 1 - 1 = 0$ и электронное облако имеет форму сферы. При главном квантовом числе 2 орбитальное число принимает значения 0 и 1, при $n = 3$ — 0, 1, 2, при $n = 4$ — соответственно 0, 1, 2, 3 и т. д. В квантовой химии вместо орбитального квантового числа вводят обозначения буквами:

0 1 2 3 4
s p d f, g

В этом случае электронная структура любого атома может быть выражена формулой, в которую входят главные квантовые числа (1, 2, 3, ..., n), орбитальные квантовые числа (s, p, d, f, g) и числа электронов в пределах орбитального числа, записываемые как показатели степени. Например, электронные формулы водорода, лития и неона могут быть записаны следующим образом:



Магнитное квантовое число m_l определяется магнитным моментом электрона в связи с его движением по орбите и выражает различные положения наклона орбиты, вернее, то направление, в котором вытянуто электронное облако. Магнитное квантовое число может иметь все значения в пределах орбитального числа l и еще отрицательные значения. Так, зависимость между l и m_l может быть представлена в следующем виде:

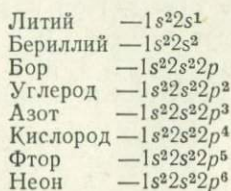
l	m_l		
0	0		
1	-1	0	1
2	-2	-1	0 1 2

Спиновое квантовое число m_s обусловлено собственным вращением электрона. Величина спинового момента у всех электронов одинакова и приобретает только два значения: $m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$.

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

По существу, принцип Паули дает квантовомеханическое истолкование всей периодической системы. Так, в первом периоде главное квантовое число $n = 1$. Следовательно, орбитальное l и магнитное m_l квантовые числа равны нулю, и может быть лишь два электрона со значением спинов $m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$. Этому положению соответствует присутствие только двух элементов в первом периоде: водорода — $1 s^1$ и гелия — $1 s^2$.

Во втором периоде главное квантовое число $n = 2$. Отсюда во второй оболочке может быть лишь две группы электронов — $2 s$ и $2 p$. В первой оболочке сохраняется два электрона ($n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = \pm 1/2$). Во второй оболочке группа $2s$ заполняется у элементов Li, Be, группа $2p$ — у элементов B, C, N, O, F, Ne. Отсюда электронные формулы элементов второго периода будут:



И в целом период содержит 8 элементов. Исходя из принципа В. Паули, максимальное число электронных состояний в отдельных оболочках атома может быть представлено следующим образом (табл. 2).

Таблица 2

Распределение электронов в сложном атоме

Квантовые числа					Число возможных комбинаций при данном l	Число возможных комбинаций при данном n
n	l	m_l	m_s			
1	0	0	$+1/2$	$-1/2$	2	2
2	0	0	$+1/2$	$-1/2$	2	8
	1	+1 0 +1	$+1/2$ $+1/2$ $+1/2$	$-1/2$ $-1/2$ $-1/2$	6	
3	0	0	$+1/2$	$-1/2$	2	18
	1	+1 0 -1	$+1/2$ $+1/2$ $+1/2$	$-1/2$ $-1/2$ $-1/2$	6	
	2	+2 +1 0 -1 -2	$+1/2$ $+1/2$ $+1/2$ $+1/2$ $+1/2$	$-1/2$ $-1/2$ $-1/2$ $-1/2$ $-1/2$	10	
4	0	+0	$+1/2$	$-1/2$	2	32
	1	+1 0 -1	$+1/2$ $+1/2$ $+1/2$	$-1/2$ $-1/2$ $-1/2$	6	
	2	+2 +1 0 -1 -2	$+1/2$ $+1/2$ $+1/2$ $+1/2$ $+1/2$	$-1/2$ $-1/2$ $-1/2$ $-1/2$ $-1/2$	10	
	3	+3 +2 +1 0 -1 -2 -3	$+1/2$ $+1/2$ $+1/2$ $+1/2$ $+1/2$ $+1/2$ $+1/2$	$-1/2$ $-1/2$ $-1/2$ $-1/2$ $-1/2$ $-1/2$ $-1/2$	14	

Среди всех возможных состояний электронов выделяются особенно устойчивые двух- и восьмиэлектронные конфигурации. Первая называется *дублетом*, вторая *октетом*. Двухэлектронная конфигурация устойчива потому, что два электрона со спинами $m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$ создают замкнутую электромагнитную систему с совпадающими магнитными силовыми линиями и противоположно направленными векторами этих линий.

В зависимости от строения и состава (заполненности) электронных оболочек, по Дж. Спайсу (J. E. Spice), можно выделить шесть различных классов элементов.

1. *Инертные газы*. Внешние оболочки полностью заполняются восемью электронами. Внешними являются группы из s - и p -электронов. Химически являются инертными. Они во всех агрегатных состояниях существуют в виде отдельных атомов и образуют очень мало химических соединений.

2. *Сильно электроположительные металлы*. Представлены атомами, которые имеют от 1 до 3 электронов сверх конфигурации инертных газов. К этому классу относятся щелочные и щелочноземельные металлы I и II групп таблицы Менделеева и большая часть III группы: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra; Al, Sc, Y, La, Ac. Химия и геохимия этих металлов является почти полностью химией их катионов.

3. *Неметаллы*. Представлены атомами, у которых не хватает от 1 до 4 электронов до конфигурации инертных газов. Большинство из них образует простые анионы с конфигурацией инертных газов, которые преимущественно существуют в твердом состоянии. К этому классу относятся F, Cl, Br, I, At; O, S, Se, Te; N, P, As; C, Si.

4. *Переходные металлы*. Образуют катионы и соединения с незаполненным d -слоем. К этому классу относятся три ряда элементов: 1) Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; 2) Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd; 3) Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt. От обычных металлов (сильно электроположительных) они отличаются переменной валентностью, легко образуют ковалентные связи в комплексных ионах и нейтральных молекулах. В химических связях используют d -электроны предпоследнего слоя.

5. *Лантаниды и актиниды*. Образуют катионы и соединения, в которых атомы имеют незаполненные d - и f -слои. В этот класс попадают четырнадцать элементов, следующих за лантаном и известных под названием редких земель, или лантанидов, и элементы, следующие за актинием (актиниды) и включающие трансурановые элементы. К первому ряду относятся Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, ко второму ряду — Th(?), Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr, Ku. Все лантаниды образуют трехвалентные катионы с электронной конфигурацией слоя $4f^n$. Они дают устойчивые соли, слабо гидролизующиеся в растворах и во всех отношениях сходные с соответствующими солями Sc и Y.

6. *Металлы побочных подгрупп (B)*. Имеют атомы, на внешних оболочках которых от 1 до 3 электронов сверх восемнадцати электронов в предшествующей оболочке. 18-электронную конфигурацию иногда называют псевдоконфигурацией оболочки инертного газа. Под

этим названием подразумевается оболочка типа инертного газа плюс полная подоболочка из десяти d -электронов. К металлам побочных подгрупп относятся Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg; Ga, In, Tl. Эти металлы могут иметь разную валентность в связи с тем, что при образовании связей участвуют электроны d -слоя, и отчасти могут быть отнесены к переходным металлам.

Несколько упрощая картину, можно сказать, что основным мотивом всех атомов при образовании соединений является тенденция к достижению такой конфигурации, как у ближайшего инертного газа. В связи с этим у элементов земной коры наблюдается тенденция к образованию преимущественно заряженных ионов, а не нейтральных атомов. Могут возникать ионы трех типов: а) ионы с 8-электронной конфигурацией, б) ионы с 18-электронной конфигурацией (псевдоконфигурация) инертного газа, в) ионы промежуточного типа с оболочкой 9—17-электронной конфигурации.

Периодический характер обнаруживают многие химические и физические свойства элементов. Среди них для геохимии представляют интерес такие параметры, как атомные объемы, атомные и ионные радиусы, потенциал ионизации, электроотрицательность.

Атомные объемы элементов — одни из первых свойств, обнаруживших отчетливую периодичность. Атомный объем — это величина, которая является частным от деления относительной атомной массы на плотность элемента или произведением относительной атомной массы на удельный объем. Так как, согласно определению, удельный объем вещества является объемом, занимаемым 1 г этого вещества, то атомный объем, по существу, выражает объем, занимаемый 1 молем данного элемента в твердом состоянии. Атомные объемы — функция порядкового номера (или атомной массы) (рис. 2). На рис. 2 на оси абсцисс отложены атомные номера элементов, а на оси ординат атомные объемы. По характеру кривой нетрудно увидеть, что, начиная каждый раз со щелочных металлов (Na, K, Rb, Cs), атомные объемы резко убывают, потом вновь начинают возрастать до следующего максимума. В зависимости от положения элемента на кривой атомных объемов их можно разделить на элементы, занимающие минимумы на кривой, элементы, занимающие максимумы на кривой, элементы, расположенные на восходящих ветвях, и элементы на нисходящих ветвях.

Сжимаемость элементов, связанная с их атомными объемами, также можно рассматривать как периодическую функцию атомного номера.

Благодаря рентгеноструктурному анализу объемы атомов вещества в кристаллическом состоянии удалось значительно уточнить и определить их размеры, выраженные в радиусах. Однако понятие об атомных и ионных радиусах относительное. В разных состояниях и соединениях атомные и ионные радиусы различаются по своим размерам. Распределение электронов в оболочке атомов определяется функцией вероятности и поэтому даже на значительном удалении от ядра наблюдается заметная электронная плотность. Используя экспериментально найденные межатомные расстояния в молекулах и кристаллах, ряд авторов вывели значения атомных и ионных радиусов, которые обычно

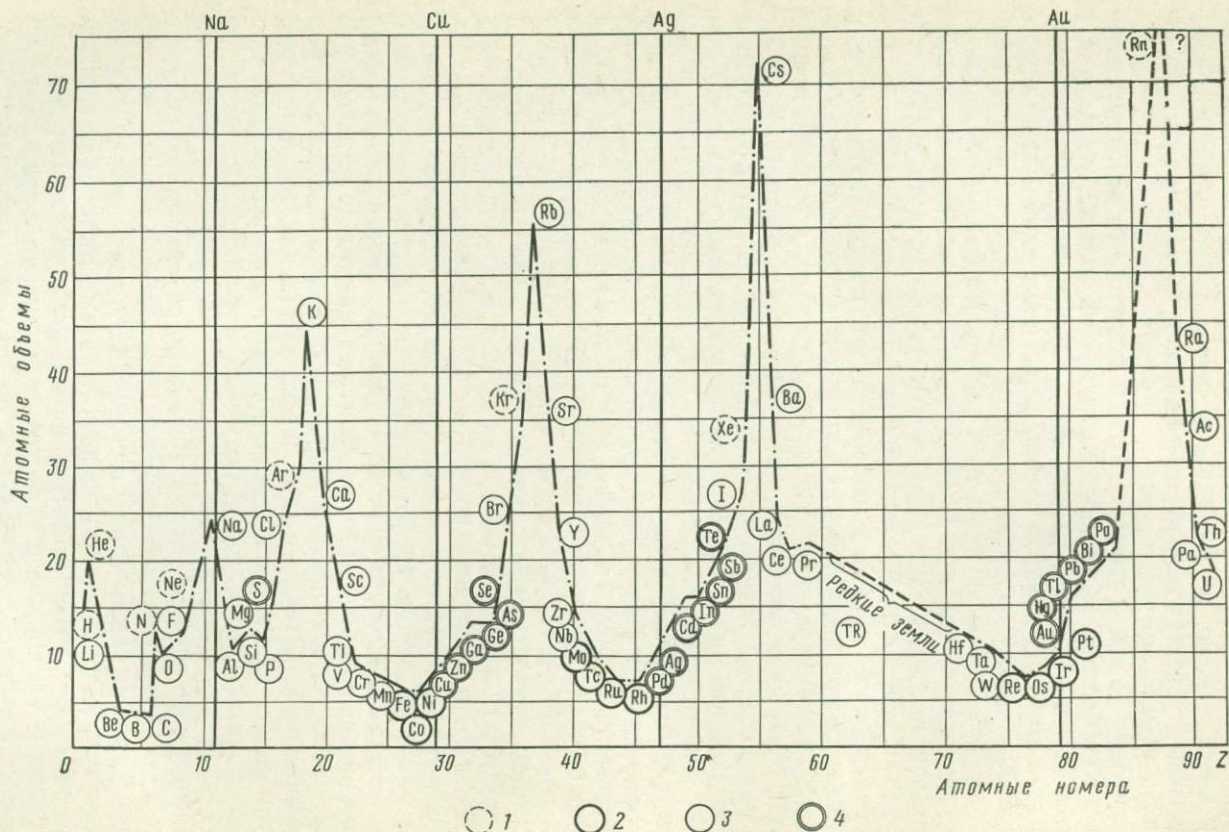


Рис. 2. Кривая атомных объемов:

1 — атмосферные элементы, 2 — сидерофильные элементы, 3 — литофильные элементы, 4 — халькофильные элементы

выражаются в нанометрах (10^{-9} м). Межатомные расстояния — некоторые величины, связанные с природой соответствующих атомов или ионов. Они хотя и не строго постоянны по своим размерам, но в первом приближении могут быть приняты как постоянные величины. Так называемые «ковалентные» радиусы приближенно соответствуют радиусам нейтральных атомов. Они для отдельных рядов элементов представлены ниже (10^{-8} см):

H								He
0,37								0,95
Li	Be	B	C	N	O	F		Ne
1,34	0,90	0,82	0,77	0,75	0,73	0,72		1,31
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		Ar
1,54	1,30	1,18	1,11	1,06	1,02	0,99		1,74
K	Ca	Sc	Ge	As	Se	Br		Kr
1,96	1,74	1,44	1,22	1,19	1,16	1,14		1,89
Rb	Sr	Y	Sn	Sb	Te	I		Xe
2,11	1,92	1,62	1,48	1,38	1,35	1,33		2,09

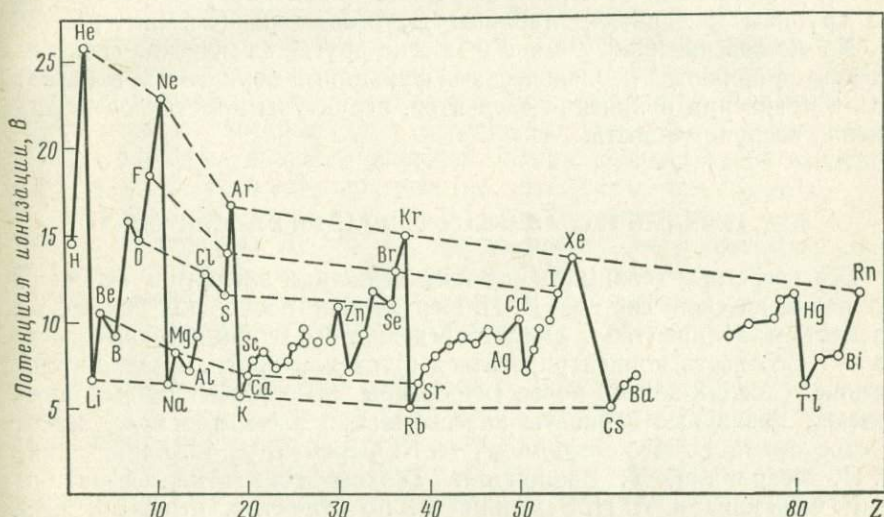


Рис. 3. Значения первых потенциалов ионизации у элементов

Из приведенных данных видим, что размеры атомов подчиняются периодичности, в общем подобной периодичности атомных объемов, что вполне естественно.

Потенциал ионизации данного элемента соответствует тому напряжению катодных лучей, которое достаточно для ионизации атома этого элемента. Значения потенциалов ионизации выражают обычно в электронвольтах (один электронвольт равен энергии, которую приобретает электрон после прохождения разности потенциалов в один вольт). На рис. 3 приведена зависимость потенциалов ионизации первого электрона от порядкового номера важнейших элементов. На графике периодичность вырисовывается весьма отчетливо. Щелочные металлы, легко теряющие электроны и химически весьма активные, занимают

наиболее низкие места на кривой. Инертные газы — химически неактивные, теряют электроны с трудом и размещаются на вершинах кривой. Таким образом потенциал ионизации представляет собой величину, обратную химической активности элемента.

Элементы, образующие электроположительные ионы — катионы, относятся к электроположительным, образующие анионы — электроотрицательные. Очевидно, что электроположительными являются металлы, а электроотрицательными — неметаллы. Между теми и другими нет резкой разницы.

Электроотрицательность или сродство атома к электрону означает энергию, необходимую для отрыва электрона и образования отрицательного иона. По определению Л. Полинга, электроотрицательность — способность атома в молекуле притягивать к себе электроны. Электроотрицательность зависит от заряда ядра атома, валентности в данном соединении и строения электронной оболочки. Поэтому величины электроотрицательности закономерно изменяются по группам и периодам таблицы Д. Менделеева (см. рис. 6).

Кроме перечисленных выше и многие другие физические свойства элементов являются периодическими функциями порядковых номеров: точки плавления и кипения элементов, структуры кристаллов и магнитная восприимчивость.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Все известные геохимические классификации элементов основаны на периодической системе Д. И. Менделеева, поскольку положение элемента в таблице (табл. 3) предопределяет его геохимические свойства — способность концентрироваться в тех или других физико-химических условиях земной коры, гидросферы, атмосферы и живых организмах. Различные варианты классификаций элементов предложили в свое время В. М. Гольдшмидт, А. Е. Ферсман, В. И. Вернадский, А. Н. Заварицкий, Г. Вашингтон. Геохимические классификации А. Е. Ферсмана и А. Н. Заварицкого, по существу, отражают распределение элементов в эндогенных образованиях — магматических породах и их дериватах, поэтому их уместно рассмотреть в разделе, посвященном эволюции магматических пород. Классификации В. М. Гольдшмидта и В. И. Вернадского носят более широкий характер, отражая поведение элементов в различных оболочках Земли.

Классификация В. М. Гольдшмидта. Она основана на главных геохимических свойствах элементов (способности концентрироваться в той или другой среде, оболочке, создавать определенные химические соединения в природе) и на строении электронных оболочек атомов (ионов). Классификация была предложена в 1924 г. Согласно классификации все элементы таблицы Д. И. Менделеева подразделяются на четыре геохимические группы: литофильные, халькофильные, сидерофильные и атмофильные. В особую группу выделяются элементы биофильные, склонные концентрироваться в живых организмах.

Литофильные элементы (или оксифильные) — элементы горных

пород, имеют специфическое сродство с кислородом и в условиях земной коры образуют минералы — кислородные соединения (окислы, гидрокислы, соли кислородных кислот). Оболочка их ионов 8-электронная, построенная по типу атомов инертных газов. Литофильные элементы располагаются преимущественно на нисходящих участках кривой атомных объемов (см. рис. 2). К литофильным относятся 54 элемента, т. е. большая часть элементов периодической системы. Термин литофильные происходит от греческих названий литос — λίθος — камень и φιλῶ — любовь.

Халькофильные элементы имеют склонность давать природные соединения с серой и ее аналогами по периодической системе — селеном и теллуром. Внешняя оболочка их катионов характеризуется 18-электронной конфигурацией. Халькофильные элементы располагаются на восходящих частях кривых атомных объемов. В природе образуют сульфиды, селениды, теллуриды. Легко переходят в самородное состояние. Примерами их могут быть Cu, Zn, Pb, Cd. Название происходит от греческого халькос (χαλκος) — медь.

Сидерофильные элементы (σίδηρος — железо) растворяются в железных расплавах и дают сплавы с железом. Большинству сидерофильных элементов свойственно самородное состояние. Они представлены атомами, которые дают переходные ионы 9—17-электронной конфигурации на внешней оболочке. Имеют специфическое сродство с мышьяком. Занимают минимумы на кривой атомных объемов.

Атмофильные элементы (ατμός — пар, испарение) — элементы земной атмосферы. Атомы их имеют электронную конфигурацию инертных газов (2- и 8-электронную). Располагаются они обычно вблизи максимумов на кривой атомных объемов. Классификация В. М. Гольдшмидта в последнем варианте (1954) представлена в табл. 4.

Геохимические свойства элементов по классификации В. М. Гольдшмидта предопределяют их химическую дифференциацию в жидких расплавленных системах, прообразом которых может служить смесь в доменных печах (шихта). Известно, что при плавлении вещества в догне происходит следующее разделение: горячие газы выделяются вверх и наружу, сверху всплывает шлак, под шлаком скапливаются сульфиды, а металлическое железо стекает вниз, т. е. происходит химическое разделение элементов на атмофильные (газовая фаза), литофильные (шлак — скопление окислов), халькофильные (сульфидная фаза) и сидерофильные (металлическая фаза).

Весьма отчетливо геохимические группы элементов разделяются в отдельных фазах метеоритного вещества. Например, литофильные элементы слагают каменные (силикатные) метеориты, сидерофильные — железные (металлические) метеориты, а халькофильные элементы присутствуют в сульфидной (троилитовой) части разных метеоритов. Что касается Земли, то атмофильные элементы входят преимущественно в состав земной атмосферы, литофильные слагают литосферу и большую часть мантии, халькофильные концентрируются в сульфидной («рудной») оболочке, а сидерофильные образуют металлическое ядро нашей планеты. В указанную схему в последнее время внесены поправ-

Периодическая система элементов

Периоды	Группы элементов										
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Триады		
1							1 H 1,00797	2 He 4,0026			
2	3 Li 6,939	4 Be 9,0122	5 B 10,811	6 C 12,01115	7 N 14,0067	8 O 15,9994	9 F 18,9984	10 Ne 20,183			
3	11 Na 22,9898	12 Mg 24,312	13 Al 26,9815	14 Si 28,086	15 P 30,9738	16 S 32,064	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948			
4	19 K 39,102	20 Ca 40,08	21 Sc 44,956	22 Ti 47,90	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,938	Триады переходных элементов →	26 Fe 55,847	27 Co 58,9332	28 Ni 58,71
	29 Cu 63,54	30 Zn 65,37	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,909	36 Kr 83,80			
5	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,905	40 Zr 91,22	41 Nb 92,906	42 Mo 95,94	43 Tc (99)	Триады переходных элементов →	44 Ru 101,07	45 Rh 102,905	46 Pd 106,4

Периоды	Группы элементов								Триады						
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII							
5	47 Ag 107,87	48 Cd 112,4	49 In 114,83	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,30							
6	55 Cs 132,905	56 Ba 137,34	57 La 138,91	72 Hf 178,49	73 Ta 180,948	74 W 183,85	75 Re 186,2	Триады переходных элементов →	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,09				
	79 Au 196,967	80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,19	83 Bi 208,98	84 Po (210)	85 At (210)					86 Rn (222)			
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	90 Th 232	91 Pa (231)										
Лантаниды															
58 Ce 140,12	59 Pr 140,907	60 Nd 144,24	61 Pm (147)	62 Sm 150,35	63 Eu 151,25	64 Gd 157,25	65 Tb 158,924	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tu 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97		
Актиниды															
90 Th 232,038	91 Pa (231)	92 U 238,03	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (249)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No (256)	103 Lr (257)	104 Ku (266)	105

Геохимическая классификация элементов согласно распределению
 между железом, сульфидами, силикатами, атмосферой и организмами
 (по В. М. Гольдшмидту)

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

Геохимические группы элементов
(по В. И. Вернадскому)

Название группы	Элементы	n	%
I. благородные газы	He, Ne, Ar, Kr, Xe	5	5,44
II. благородные металлы	Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au	7	7,61
III. Циклические элементы	H, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge (?), As, Se, Sr, Zr (?), Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Ba, V, Hf, W, Re, Hg, Tl, Pb, Bi	44	47,82
IV. Рассеянные элементы	Li, Sc, Ga, Br, Rb, Y, Nb, In, I, Cs, Ta	11	11,95
V. Элементы сильно радиоактивные	Po, Rn, Ra, Ac, Th, Pa, U	7	7,61
VI. Элементы редких земель	La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb	15	16,30

ки в связи с тем, что высокие давления в центре Земли изменяют свойства вещества и даже электронную структуру атомов химических элементов.

Следует отметить, что среди элементов таблицы мы встречаем не только типичных представителей геохимических групп по В. Гольдшмидту с ясно и однозначно выраженными геохимическими свойствами, но также и такие элементы, которые сочетают в себе свойства сидерофильных и халькофильных, халькофильных и литофильных, т. е. находятся в промежуточном положении, отражающем отсутствие резких границ в природе (табл. 4). Например, железо обладает литофильными, халькофильными и сидерофильными свойствами. В среде, богатой кислородом, железо ведет себя как литофильный элемент, образуя окислы и гидроокислы. Олово в природе встречается главным образом в форме окисла — касситерита, но по ряду своих других свойств оно относится к халькофильным элементам, так как способно в определенных условиях давать сульфиды — станин $Cu_2Fe Sn S_4$, герценбергит SnS и др. Фосфор ведет себя в условиях земной коры как литофильный элемент, но он обладает также и сидерофильными свойствами.

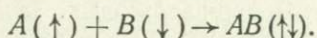
Классификация В. И. Вернадского. В основу геохимической классификации элементов, по мнению Вернадского, должны быть положены самые общие явления истории элементов в земной коре, а все частности оставлены без внимания. Самые общие явления он свел к трем основным признакам: 1) присутствие или отсутствие в истории данного химического элемента в земной коре химических или радиохимических процессов; 2) характер этих процессов: их обратимость или необратимость; 3) присутствие или отсутствие в истории химических элементов в земной коре их химических соединений или молекул, состоящих из нескольких атомов. В соответствии с этими признаками все элементы периодической системы разделяются им на шесть групп: I) благородные газы; II) благородные металлы; III) циклические элементы; IV) рассеянные элементы; V) элементы сильно радиоактивные; VI) элементы редких земель. Эти группы представлены в табл. 5. Наиболее обширна группа циклических элементов, насчитывающая 44 элемента. Можно показать, что группы В. И. Вернадского также отражают строение атома и иногда более детально, чем классификация В. Гольдшмидта (например, группа редких земель или благородных газов). Новым в этой классификации является то, что в ней впервые учтены радиоактивные свойства, связанные с составом и особенностями неустойчивых ядер.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

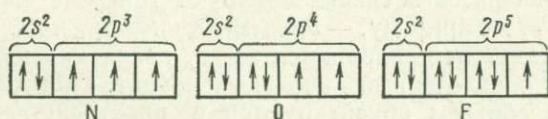
Химическая связь представляет собой взаимодействие между атомами, приводящее к образованию молекулы или устойчивого кристалла. Образование и разрыв химических связей лежит в основе большинства геохимических процессов. В настоящее время различают четыре крайних типа связей — ионную, ковалентную, металлическую и ван-дер-ваальсовую.

Ионная связь имеет место между противоположно заряженными ионами разных элементов. Она образуется в результате электростатического (кулоновского) притяжения между катионами и анионами, наиболее характерна для атомов, дающих ионы с 8-электронной конфигурацией типа инертных газов. В качестве примера обычно приводят кристалл NaCl, в котором катионы Na^+ и анионы Cl^- с 8-электронными конфигурациями последовательно чередуются друг с другом по всем трем координатам, образуя кристаллическую решетку кубической системы. Ионная связь преобладает у большинства минералов земной коры — окислов и силикатов.

Ковалентная связь достигается за счет обмена электронами между атомами. Ей принадлежит решающая роль в образовании молекул и в этом отношении она наиболее универсальна. Ковалентную связь образуют как одинаковые атомы преимущественно неметаллов, например $\text{H}-\text{H}$, $\text{O}=\text{O}$, $\text{N}\equiv\text{N}$, так и различные, но не слишком отличающиеся по своей природе. Так, ковалентная связь имеет место между атомами металлов одной группы (например, $\text{O}-\text{S}$), атомами недалеких соседей по периодам ($\text{C}-\text{F}$, $\text{C}-\text{O}$), атомами водорода и атомами неметаллов ($\text{H}-\text{Cl}$, $\text{H}-\text{O}$, $\text{H}-\text{N}$, $\text{H}-\text{P}$, $\text{H}-\text{S}$). Электронная оболочка большинства молекул имеет четное число внешних электронов. Например, у атомов молекулы HCl или H_2O 8 электронов. Ковалентная связь отличается от ионной насыщенностью и направленностью. Природа этой связи заключается в квантовомеханическом взаимодействии электронов. Когда электроны двух атомов имеют противоположно направленные спины, происходит замыкание магнитных полей и сгущение электронной плотности между ядрами. Так, если атомы *A* и *B* имеют одинаково направленные спины внешних электронов ($\uparrow\uparrow$), то атомы взаимно отталкиваются и связи между ними не образуется. Если атомы *A* и *B* имеют электроны с противоположно (антипараллельно) направленными спинами, то при сближении их возникает ковалентная связь за счет спаривания электронов:



Электронную конфигурацию внешних оболочек атомов можно представить в виде ячеек с обозначением направленности электронных спинов, например



По рисункам видно, что в атомах азота имеется три неспаренных электрона, у кислорода два, у фтора один, поэтому при образовании соединений этих элементов с водородом или металлами неспаренные электроны объединяются в общие пары с электронами атомов водорода и металлов. При этом азот бывает трехвалентным, кислород двухвалентным, а фтор одновалентным (NH_3 , H_2O , HF). При образовании

молекул N_2 , O_2 , F_2 происходит спаривание p -электронов, соединяющих атомы, и спаренные электроны принадлежат обоим атомам. В связи с изменением векторов спинов электронов изменяются и валентности элементов. Это бывает при возбужденном состоянии атомов. Таким образом, валентность элемента в данном соединении определяется числом электронов его атома, идущих на образование общих электронных пар.

Формы молекул имеют вытянутый характер и приближаются к трехосному эллипсоиду. Если распределение зарядов в молекуле (протонов и электронов) носит симметричный характер, как у O_2 или N_2 , то молекула неполярная. Если заряды распределяются несимметрично, то образуется полярная молекула, которая обычно называется *диполем*. Длина диполя выражает степень полярности молекулы. Чем она больше, тем резче выражена полярность молекулы. Степень полярности определяется дипольным моментом — произведением длины l на заряд e полярной молекулы: $\mu = le$.

Ковалентная связь более характерна для жидких и газообразных веществ и менее — для кристаллических, в которых в результате взаимодействия электронов образуется атомная решетка.

Металлическая связь осуществляется между атомами металлов. Она определяется одновременным наличием ковалентных связей между нейтральными атомами и кулоновского притяжения между ионами и свободными электронами. С помощью свободных электронов между атомами в металле осуществляется металлическая связь. Она обусловлена взаимодействием «коллектива ионов» металла с «коллективом электронов». Наименее связаны с атомами валентные электроны, они перемещаются между положительными ионами и не имеют с ними определенной связи. Таким образом, электроны в металлах являются общими и принадлежат одновременно всем ионам.

Ван-дер-ваальсовая связь возникает при определенном сближении молекул, когда между ними появляются особые силы сцепления, получившие название ван-дер-ваальсовых. Эти силы проявляются в телах всех трех агрегатных состояний — газах, жидкостях и в твердых телах. При этом различают ван-дер-ваальсовы силы *когезии*, если связь имеет место между молекулами одного и того же вещества, и силы *адгезии*, если осуществляется связь между молекулами разных веществ.

В ван-дер-ваальсовых связях действуют три рода сил, имеющих в общем одну и ту же природу, — *дипольные, индукционные и дисперсионные*. Дипольные силы проявляются тогда, когда молекулы поляризованы и имеют определенный дипольный момент. При сближении они определенным образом ориентируются в пространстве, одноименно заряженные концы отталкиваются, а разноименные концы диполей притягиваются. Чем более полярны молекулы, тем сильнее они притягиваются друг к другу разноименно заряженными концами. Такое дипольное взаимодействие молекул называется *ориентационным*. Тепловое движение молекул резко уменьшает возможность их ориентации и поэтому чем выше температура тела, тем слабее ориентационное взаимодействие.

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

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

Следует подчеркнуть, что энергия ван-дер-ваальсовой связи значительно меньше энергии других типов связи, но она достаточна для стягивания молекул веществ в агрегаты.

Кроме отмеченных выше типов связи, выделяют еще особую, так называемую *водородную связь*. Она имеет место в том случае, когда атом водорода притягивает два атома. Водородная связь определяется ничтожно малыми размерами протия (иона водорода H^+), которые способствуют проникновению его в любую атомную структуру. Энергия водородной связи ниже химической, но выше ван-дер-ваальсовой, поэтому водородную связь следует считать самой слабой химической и самой сильной межмолекулярной связью.

Все типы химической связи по-разному проявляют себя в оболочках Земли. Ковалентная связь является ведущей в молекулах газов атмосферы. В гидросфере Земли сочетаются ковалентная связь отдельных молекул воды и ван-дер-ваальсовая в ледниковых покровах. В силикатной коре планеты ведущее значение имеет ионная связь, а в центральных частях, вероятно, преобладает связь металлическая.

Поскольку в земной коре доминирует кристаллическое состояние вещества, то выяснение природы химической связи в кристаллах приобретает особо важное значение в геохимии и минералогии. Как известно, кристаллическое состояние вещества определяется правильным расположением в пространстве частиц, слагающих кристалл, так называемой кристаллической или пространственной решеткой. Центры размещения частиц в кристалле называются *узлами* пространственной решетки. Каждая частица в кристалле окружена определенным числом соседних частиц. Это число называется *координационным* (КЧ). В зависимости от характера частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, и природы химической связи можно выделить четыре основных типа решеток: ионные, атомные, молекулярные и металлические. На рис. 4 изображены схемы внутреннего строения этих решеток на плоскости.

Ионная, или гетерополярная, решетка (рис. 4, *д*) характеризуется тем, что в ее узлах располагаются электрически заряженные ионы: положительно заряженные катионы и отрицательно заряженные анионы. Как правило, анионы имеют большие размеры, чем катионы, и стремятся занять пространство по типу плотнейшей упаковки. Меж-

атомные расстояния d являются суммой двух эффективных радиусов — катиона r_K и аниона r_A :

$$d = r_K + r_A.$$

Если известны величина d в каком-либо кристалле и какой-либо из ионных радиусов, то нетрудно вычислить значение другого ионного радиуса. Поскольку ионные радиусы зависят от координационного числа и других факторов, то обычно принято пользоваться теми радиусами, которые проявляются в шестерной координации при размерах аниона кислорода O^{2-} $r_A = 0,136$ нм. Ионные радиусы, вычисленные при этих условиях Н. Беловым и Г. Бокием с некоторыми дополнениями данными Л. Аренса, представлены в табл. 6. Узлы в ионных решетках могут быть также заняты анионными группами (радикалами) NO_3^- и CO_3^{2-} . Ионные кристаллы характеризуются прочной связью, малой сжимаемостью, высокой температурой плавления и кипения.

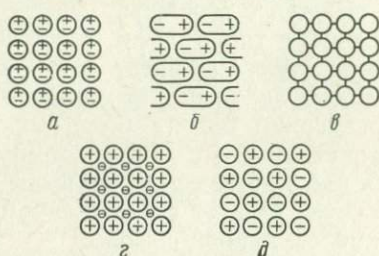


Рис. 4. Схемы внутреннего строения кристаллических решеток в проекции на плоскость:

a — молекулярная решетка (неполярная), $б$ — молекулярная решетка (полярная), $в$ — атомная, $г$ — металлическая, $д$ — ионная

Атомные решетки (рис. 4, в) представляют собой решетки такого рода, в узлах которых расположены атомы элементов, связанные друг с другом ковалентной (гомеополярной) связью. Решетки такого типа являются прочными постройками. Это проявляется в высоких значениях твердости, температур плавления и кипения. Атомными решетками обладают алмаз, графит, муассанит SiC.

В алмазе углерод находится в четверной координации, и таким образом каждый атом С связан с четырьмя другими атомами С, расположенными по вершинам тетраэдра, при межатомном расстоянии 0,154 нм. Пространственные углы между направлениями связи равны $109^\circ 28'$. Весь кристалл алмаза таким образом представляет собой гигантскую молекулу. В графите атомы углерода образуют слои в плоскости. Здесь каждый атом С окружен тремя другими атомами С на расстоянии 0,143 нм и весь слой представляет собой гигантскую молекулу. Связь между слоями на расстоянии 0,335 нм осуществляется за счет слабых ван-дер-ваальсовых сил. С этим связана мягкость графита. В естественных условиях земной коры минералы с атомной решеткой встречаются редко.

Металлическая решетка (рис. 4, *г*) характерна для металлов. В ее узлах находятся преимущественно катионы, упакованные плотнейшим образом. Промежутки между ними заполнены более или менее свободными электронами, которые образуют своеобразный электронный газ. При этом электроны играют роль цемента, скрепляющего катионы металла в плотнейшую кристаллическую упаковку, обуславливающую высокую прочность металлов. Сами электроны достаточно сильно удерживаются катионами металлов и не могут свободно покинуть решетку. Электронный газ в металле высоко подвижен, поскольку он образуется за счет тех электронов, которые наиболее слабо связаны с атомами металлов (валентные электроны внешнего слоя атомов). Большинство металлов даже при довольно высоких температурах — твердые тела. Металлические решетки характерны для самородных металлов земной коры и железной фазы метеоритов.

Молекулярная решетка отличается тем, что узлы в ней заняты полярными и неполярными молекулами, связанными между собой силами ван-дер-ваальсовой связи. Среди молекулярных решеток различают решетки, сложенные из неполярных молекул (атомов), и решетки из полярных молекул.

Неполярные молекулы в кристалле удерживаются наиболее слабыми силами типа дисперсионного взаимодействия. Решетки из неполярных молекул (рис. 4, *а*) при довольно низких температурах образуют инертные газы — He, Ne, Ar, Kr и др., а также H_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 . Они отличаются минимальной плотностью и невысокой механической прочностью. Например, плотность твердого водорода при температуре — 259,9°C составляет всего лишь 0,0867 г/см³. Это наименее плотное из всех известных твердых веществ.

Решетки с полярными молекулами (рис. 4, *б*) удерживаются не только дисперсионными силами, но также и ориентированным взаимодействием между полярными молекулами. Это приводит к увеличению прочности кристаллической решетки. У полярных веществ выше значения теплот сублимации. Решетки из полярных молекул образуют HF, HCl, H_2O , H_2S , NH_3 , P_2O_5 , SO_3 и др. Однако и силы ориентации отличаются меньшей прочностью, чем другие силы химической связи, и поэтому кристаллы из полярных молекул характеризуются малой твердостью и невысокими температурами плавления и кипения.

Своеобразную молекулярную решетку имеет отвердевшая вода — лед, одно из важнейших веществ биосферы. В кристаллах льда между молекулами H_2O действуют силы Ван-дер-Ваальса и силы водородной связи. Последние повышают прочность кристалла льда. Водородная связь встречается у кристаллов органических соединений. Большинство органических соединений в твердом состоянии образует молекулярные решетки.

Прочность химической связи в разных типах твердых химических соединений может быть выражена так называемой *энергией кристаллической решетки*. Она измеряется той работой, которую необходимо затратить, чтобы разорвать 1 моль вещества на составные частицы. Энергия кристаллической решетки обычно выражается в джоулях на 1 моль вещества.

Таблица ионных радиусов (нм)

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1							H 1 ⁺ 0,000 1 ⁻ 0,136	He 0,122		
2	Li 1 ⁺ 0,068	Be 2 ⁺ 0,034	B 3 ⁺ 0,021	C 4 ⁺ 0,020 4 ⁻ 0,260	N 5 ⁺ 0,015 3 ⁻ 0,148	O 6 ⁺ 0,009 2 ⁻ 0,136	F 7 ⁺ 0,007 1 ⁻ 0,137	Ne 0,160		
3	Na 1 ⁺ 0,098	Mg 2 ⁺ 0,074	Al 3 ⁺ 0,057	Si 4 ⁺ 0,039	P 5 ⁺ 0,035 3 ⁻ 0,186	S 6 ⁺ 0,030 2 ⁻ 0,186	Cl 7 ⁺ 0,026 1 ⁻ 0,181	Ar 0,192		
4	K 1 ⁺ 0,133	Ca 2 ⁺ 0,104	Ce 3 ⁺ 0,083	Ti 2 ⁺ 0,078 3 ⁺ 0,069 4 ⁺ 0,064	V 2 ⁺ 0,072 3 ⁺ 0,067 4 ⁺ 0,061 5 ⁺ 0,059	Cr 2 ⁺ 0,083 3 ⁺ 0,064 6 ⁺ 0,052	Mn 2 ⁺ 0,091 3 ⁺ 0,070 4 ⁺ 0,052 7 ⁺ 0,046	Fe 2 ⁺ 0,080 3 ⁺ 0,073	Co 2 ⁺ 0,080 3 ⁺ 0,072	Ni 2 ⁺ 0,079 3 ⁺ 0,072

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
4	Cu 1 ⁺ 0,098 2 ⁺ 0,080	Zn 2 ⁺ 0,083	Ga 3 ⁺ 0,062	Ge 2 ⁺ 0,065 4 ⁺ 0,044	As 3 ⁺ 0,069 5 ⁺ 0,047 3 ⁻ 0,191	Se 4 ⁺ 0,069 6 ⁺ 0,035 2 ⁻ 0,198	Br 7 ⁺ 0,039 1 ⁻ 0,196	Kr 0,198		
5	Rb 1 ⁺ 0,149	Sr 2 ⁺ 0,120	Y 3 ⁺ 0,097	Zr 4 ⁺ 0,082	Nb 4 ⁺ 0,074 5 ⁺ 0,066	Mo 4 ⁺ 0,068 6 ⁺ 0,065	Tc 7 ⁺ 0,056	Ru 2 ⁺ 0,085 3 ⁺ 0,077 4 ⁺ 0,071	Rh 3 ⁺ 0,078 4 ⁺ 0,071	Pd 2 ⁺ 0,088 4 ⁺ 0,073
	Ag 1 ⁺ 0,113	Cd 2 ⁺ 0,099	In 1 ⁺ 0,130 3 ⁺ 0,092	Sn 2 ⁺ 0,102 4 ⁺ 0,067	Sb 3 ⁺ 0,090 5 ⁺ 0,062 3 ⁻ 0,208	Te 4 ⁺ 0,089 6 ⁺ 0,056 2 ⁻ 0,222	I 7 ⁺ 0,050 1 ⁻ 0,220	Xe 0,218		
6	Cs 1 ⁺ 0,165	Ba 2 ⁺ 0,138	La 3 ⁺ 0,104	Hf 4 ⁺ 0,082	Ta 5 ⁺ 0,066	W 4 ⁺ 0,068 6 ⁺ 0,065	Re 4 ⁺ 0,072 7 ⁺ 0,056	Os 2 ⁺ 0,089 3 ⁺ 0,081 4 ⁺ 0,075	Ir 2 ⁺ 0,089 3 ⁺ 0,081 4 ⁺ 0,075	Pt 2 ⁺ 0,090 4 ⁺ 0,076
	Au 1 ⁺ 0,137 3 ⁺ 0,085	Hg 2 ⁺ 0,112	Tl 1 ⁺ 0,136 3 ⁺ 0,105	Pb 2 ⁺ 0,126 4 ⁺ 0,076	Bi 3 ⁺ 0,120 5 ⁺ 0,074	Po —	At 7 ⁺ 0,062	Rn		

Кристаллические решетки в зависимости от господствующей силы связи обладают разной энергией. Так, энергия молекулярной решетки метана равна 10,13 кДж/моль, энергия атомной решетки алмаза — 712 кДж/моль, ионной решетки поваренной соли — 757 кДж/моль.

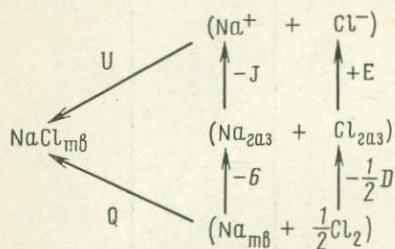


Рис. 5. Круговой процесс Габера — Борна

Борна—Габера. Этот процесс для одного из бинарных ионных соединений — NaCl представлен на рис. 5. Энергия решетки U определяется по уравнению

$$U = S + J + \frac{D}{2} - E + Q,$$

где S — теплота сублимации металла, J — теплота ионизации металла, $D/2$ — теплота диссоциации неметалла, E — сродство с электроном неметалла, Q — теплота реакции.

Точность экспериментальных определений значений энергии 3—5%.

В 1919 г. М. Борн вывел формулу для вычисления энергии кристаллической решетки бинарных соединений, которая имеет вид

$$U = - \frac{aw_1 \cdot w_2 e^2 N}{D} \left(1 - \frac{1}{m} \right),$$

где a — коэффициент Маделунга, выражающий влияние расположения ионов в пространстве на кристаллическую решетку в целом, w_1 и w_2 — валентности ионов, D — расстояние между центрами ионов, m — коэффициент отталкивания, N — число Авогадро.

Зная, что изменение коэффициента Маделунга пропорционально числу ионов в молекуле, А. Капустинский в 1933 г. упростил формулу для вычисления энергии кристаллической решетки:

$$U = \left[256,1 \frac{\sum n w_1 \cdot w_2}{r_K + r_A} \right] \cdot 4,1866,$$

где $\sum n$ — число ионов в определенной химической молекуле. Для 1 моля кристалла оно равно $\sum n \cdot N$. r_K и r_A — соответственно радиусы катиона и аниона.

По формуле Капустинского нетрудно произвести расчет энергии решетки, воспользовавшись таблицей ионных радиусов и химической

формулой соединения. Достоинство формулы А. Капустинского заключается в том, что при расчете энергии решетки бинарного соединения не требуется знание его структуры. Она имеет более общее значение, чем формула М. Борна.

Более точные результаты дает формула, учитывающая силы отталкивания, определяемые соотношением $0,345/(r_K + r_A)$. Она была предложена А. Капустинским в 1943 г. и имеет вид

$$U = \left[287,2 \frac{\sum n w_1 \cdot w_2}{r_K + r_A} \left(1 - \frac{0,345}{r_K + r_A} \right) \right] \cdot 4,1866.$$

Рассмотренные формулы пригодны для бинарных соединений. Для оценки энергии решетки более сложных соединений необходим особый подход. Так, формулу сложного соединения можно разделить на более простые нейтральные группы и затем суммировать энергию этих групп. Например, для вычисления энергии кристаллической решетки анортита $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ суммируется энергия его окислов:

$$U = U_{\text{CaO}} + U_{\text{Al}_2\text{O}_3} + U_{2\text{SiO}_2}.$$

А. Е. Ферсман впервые стал рассматривать энергию кристаллической решетки как сумму энергии катиона и аниона:

$$U = 256,1 (xa + yb),$$

где a и b — элементы (катион и анион), x и y — энергетические показатели элементов. Последним было дано название энергетических коэффициентов или сокращенно — *эк*. *Эк* есть та доля энергии, которая вносится в кристаллическую решетку данным ионом. Если известны *эк* и катиона и аниона, то нетрудно путем их сложения вычислить энергию соединения:

$$U = 256,1 (a \cdot \text{эк}_1 + b \cdot \text{эк}_2).$$

Для более сложных соединений (тройных и др.), очевидно, энергия равна сумме энергетических коэффициентов всех ионов:

$$U = 256,1 (a \cdot \text{эк}_1 + b \cdot \text{эк}_2 + c \cdot \text{эк}_3 + d \cdot \text{эк}_4).$$

Простое суммирование энергетических коэффициентов следует рассматривать как первое приближение к истине. В действительности такой метод игнорирует факт неаддитивности ионных связей, усложнение структуры кристаллической решетки и наличие ковалентных связей. Однако в практических целях, особенно для бинарных соединений, энергия решетки как сумма энергетических коэффициентов хорошо согласуется с другими данными (табл. 7). Значительное отклонение для ZnS , вероятно, связано с поляризацией и значительной долей ковалентной связи в этом соединении.

Энергия кристаллической решетки и энергетические коэффициенты ионов имеют исключительно важное значение для понимания геохимических процессов и свойств минералов.

Значение энергии кристаллической решетки
(кДж/моль)

Соединение	Экспериментальное значение U	Значение U по М. Борну	Значение U по А. Капустинскому	Значение U по А. Ферсману
CaF ₂	2 584	2 586	2 616	2 671
NaCl	753	749	770	749
KCl	688	682	678	665
Al ₂ O ₃	15 148	15 525	17 663	15 592
SiO ₂	12 967	—	15 044	12 540
ZnS	3 567	3 425	3 337	3 588

По А. Е. Ферсману, значения энергии кристаллической решетки оказываются решающими в объяснении следующих явлений:

1. Определяют в общем механическую прочность соединений.
2. Определяют термическую стойкость, разлагаемость при нагревании, температуру плавления.
3. Объясняют растворимость, а следовательно, последовательность кристаллизации.
4. Определяют парагенезис как самой ассоциации минералов, так и ее последовательной смены.
5. Объясняют и определяют концентрации определенных решеток в определенных условиях земной коры и в различных геосферах.
6. Объясняют относительную простоту и постоянство минерального парагенезиса в породах и минеральных скоплениях, подчеркивая энергетическую устойчивость некоторых типов парагенезиса.
7. Указывают на направление изоморфного замещения.

Расчеты энергии произведены преимущественно для кристаллов ионного типа. Однако, согласно современным представлениям, реальных чисто ионных кристаллов (минералов) почти нет в земной коре. В них всегда имеет место некоторая доля ковалентной связи. В общем у большинства минералов земной коры ионная и ковалентная связи образуют непрерывные переходы. Для оценки соотношения ионной и ковалентной связи используется такая величина, как электроотрицательность элементов (χ), входящих в состав минералов. Согласно представлениям Л. Полинга (1932), состояние химической связи в бинарных соединениях может быть определено на основе разности электроотрицательностей соответствующих атомов. Как уже отмечалось, электроотрицательность представляет собой энергию притяжения данным атомом валентных электронов при соединении с другими атомами. В 1955 г. А. С. Поваренных произвел вычисление электроотрицательностей элементов (рис. 6) по формуле

$$E = \frac{J_n}{n} + F,$$

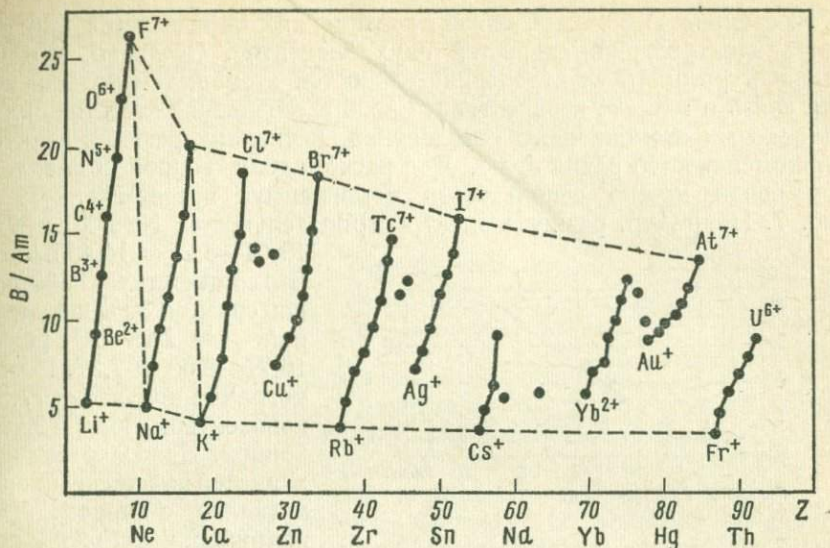


Рис. 6. Электроотрицательность элементов в состоянии максимальной (групповой) валентности (по А. С. Поваренных)

где J_n — потенциал ионизации атома до соответствующего валентного состояния, n — валентность атома в соединении, F — сродство с электроном. Ниже приведены значения электроотрицательностей по вычислениям А. С. Поваренных (1970).

Эле-мент	χ_0 , эВ/атом	Эле-мент	χ_0 , эВ/атом	Эле-мент	χ_0 , эВ/атом	Эле-мент	χ_0 , эВ/атом	Эле-мент	χ_0 , эВ/атом
H ⁺	13,7	V ²⁺	7,2	Se ⁶⁺	15,2	Sn ²⁺	7,4	Os ⁸⁺	12,6
Li ⁺	5,4	Cr ⁶⁺	15,2	Se ⁴⁺	10,8	Sb ⁵⁺	12,8	Os ⁴⁺	10,1
Be ²⁺	9,1	Cr ⁴⁺	12,8	Br ⁷⁺	19,2	Sb ³⁺	8,2	Ir ⁶⁺	11,9
B ³⁺	12,6	Cr ³⁺	10,8	Rb ⁺	4,1	Te ⁶⁺	13,9	Ir ⁴⁺	9,8
C ⁴⁺	16,06	Mn ⁷⁺	18,7	Sr ²⁺	5,4	I ⁷⁺	16,3	Pt ²⁺	9,3
N ⁵⁺	19,5	Mn ⁵⁺	13,2	Y ³⁺	6,9	I ⁵⁺	10,8	Au ³⁺	10,3
O ⁶⁺	23,0	Mn ³⁺	11,3	Zr ⁴⁺	8,5	Cs ⁺	3,9	Au ⁺	9,1
F ⁷⁺	26,5	Mn ²⁺	7,8	Nb ⁵⁺	10,0	Ba ²⁺	5,0	Hg ²⁺	9,3
Na ⁺	5,2	Fe ⁴⁺	14,1	Nb ⁴⁺	9,5	La ³⁺	6,5	Hg ⁺	10,4
Mg ²⁺	7,6	Fe ³⁺	10,2	Mo ⁶⁺	11,3	Ce ⁴⁺	9,1	Tl ³⁺	10,3
Al ³⁺	9,5	Fe ²⁺	8,0	Mo ⁴⁺	10,2	Ce ³⁺	6,5	Tl ⁺	5,6
Si ⁴⁺	11,3	Co ⁴⁺	13,2	Tc ⁷⁺	13,5	Sm ²⁺	5,6	Pb ⁴⁺	10,6
P ⁵⁺	13,5	Co ³⁺	11,3	Ru ⁸⁺	15,0	Eu ²⁺	5,6	Pb ²⁺	7,6
S ⁶⁺	16,3	Co ²⁺	8,5	Ru ⁴⁺	11,7	Gd ²⁺	6,1	Bi ⁵⁺	11,3
S ⁴⁺	11,9	Ni ⁴⁺	14,1	Ru ³⁺	10,2	Yb ²⁺	6,1	Bi ³⁺	8,5
Cl ⁷⁺	20,0	Ni ³⁺	9,9	Rh ⁴⁺	11,3	Lu ²⁺	7,4	Po ⁶⁺	12,1
K ⁺	4,3	Ni ²⁺	9,1	Rh ³⁺	10,8	Hf ⁴⁺	7,8	At ⁷⁺	13,9
Ca ²⁺	5,9	Cu ²⁺	10,2	Pd ⁴⁺	12,1	Ta ⁵⁺	9,1	Fr ⁺	3,9
Sc ³⁺	8,2	Cu ⁺	7,8	Pd ²⁺	9,8	Ta ⁴⁺	8,2	Ra ²⁺	5,0
Ti ⁴⁺	10,8	Zn ²⁺	8,9	Ag ²⁺	10,8	W ⁶⁺	10,2	Ac ³⁺	6,3
Ti ³⁺	9,3	Ga ³⁺	10,1	Ag ⁺	7,6	W ⁴⁺	8,7	Th ⁴⁺	7,2
Ti ²⁺	6,7	Ge ⁴⁺	11,5	Cd ²⁺	8,5	Re ⁷⁺	11,3	Pa ⁵⁺	(8,2)
V ⁵⁺	13,0	Ge ²⁺	8,0	In ³⁺	9,3	Re ⁶⁺	10,7	U ⁶⁺	(9,1)
V ⁴⁺	11,9	As ⁵⁺	13,0	In ⁺	5,9	Re ⁴⁺	9,3	U ⁴⁺	(7,8)
V ³⁺	10,0	As ³⁺	9,5	Sn ⁴⁺	11,3				

Состояние химической связи в соединениях определяется как разность электроотрицательностей двух элементов. Очевидно, что чем большая разность электроотрицательностей атомов, тем больше ионная связь и меньше ковалентная. Связь в соединениях, состоящих из одинаковых атомов, чисто ковалентная, поскольку разница электроотрицательностей равна нулю. Для расчета доли ионной и ковалентной связи можно использовать номограмму, представленную на рис. 7. Например, разность электроотрицательностей Na и Cl в NaCl

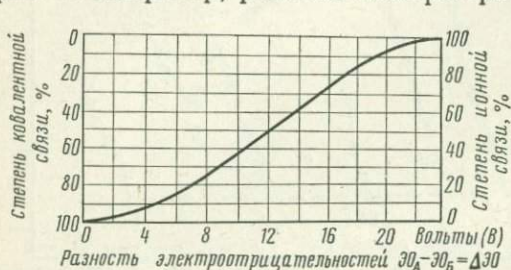


Рис. 7. Номограмма для определения соотношения ионной и ковалентной связей в бинарных соединениях (по А. С. Поваренных)

19,64—5,21 = 14,43 В/атом. Это соответствует 68% ионной связи и 32% ковалентной. Для ZnS $\Delta ЭО$ равна: 16,27—8,90 = 7,37. По номограмме получаем 77,5% ковалентной связи и 22,5% ионной. Наиболее ионный характер имеют соединения металлов с фтором. Так, например, у CaF_2 93% связей имеют ионный характер. Физический смысл соотношений ионной и ковалентной связи в кристаллах

заключается в следующем: валентный электрон, обеспечивающий связь определенное количество времени, принадлежит аниону (в случае ионной связи), остальную часть времени он принадлежит двум атомам совместно (ковалентная связь). В связи с этим следует отметить, что эффект поляризации крупных анионов под действием катионов, связанный с деформацией верхней электронной оболочки аниона и «оттягиванием» электрона, вероятно, сочетается с увеличением доли ковалентной связи.

При всей своей привлекательности концепция электроотрицательности позволяет в общем приближенно рассчитывать соотношение ионной и ковалентной связей. Значительные трудности мы встречаем при оперировании значениями электроотрицательностей при многовалентных и разновалентных переходных элементах и их связях. Так как в электроотрицательность входит значение потенциала ионизации, мы встречаем резко разные значения последней величины у многовалентных элементов для первого, второго, третьего и других потенциалов, и в этом отношении мы, строго говоря, не можем производить усреднение по всем потенциалам.

ИЗОТОПЫ И ИХ РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Различные атомы известных химических элементов по своему составу характеризуются определенным сочетанием ядерных частиц или нуклонов, для которых общеприняты обозначения Z , N , A .

Число Z , как уже отмечалось, — это порядковый номер элемента в периодической системе. Оно равно числу протонов в ядре или же

числу орбитальных электронов у нейтрального атома. Z изменяется от 0 (n) до 105. N — число нейтронов в ядре, изменяется от 1 (нейтрон) до > 150 (изотопы трансурановых элементов). A — полное число нуклонов в ядре. Называется *массовым числом*. Очевидно, что между величинами A , N и Z имеются простые соотношения:

$$A = Z + N$$

$$N = A - Z$$

$$Z = A - N$$

Разность $N - Z$ представляет избыток нейтронов.

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

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

Атомы с одинаковым N , но различным Z и A , называются *изотонами*.

Большинство известных в настоящее время изотопов неустойчиво. Но из 340 изотопов (или ядерных видов) земной природы 273 относятся к стабильным, из которых очень небольшая часть обладает слабой радиоактивностью.

Существование изотопов в природе связано с тем, что в ядре на каждый протон приходится не менее одного нейтрона (исключение представляет протий — ${}^1\text{H}$). Массовые числа изотопов распределяются таким образом, что у легких изотопов $A = 2Z$. Это выдерживается до кальция ${}^{40}_{20}\text{Ca}$. У ядер тяжелее кальция-40 число нейтронов начинает систематически превышать число протонов (рис. 8).

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

В настоящее время систематика изотопов базируется на принципе четности нейтронов и протонов. По этому признаку все изотопы могут быть разделены также на четыре типа в зависимости от содержания в них четного или нечетного числа протонов и нейтронов. Примеры их следующие.

Тип	Z	N	Примеры
Четно-четные	Четное	Четное	${}^{16}_8\text{O}$
Четно-нечетные	»	Нечетное	${}^9_4\text{Be}$
Нечетно-четные	Нечетное	Четное	${}^7_3\text{Li}$
Нечетно-нечетные	»	Нечетное	${}^{10}_5\text{B}$

Число известных стабильных изотопов каждого типа представлено ниже.

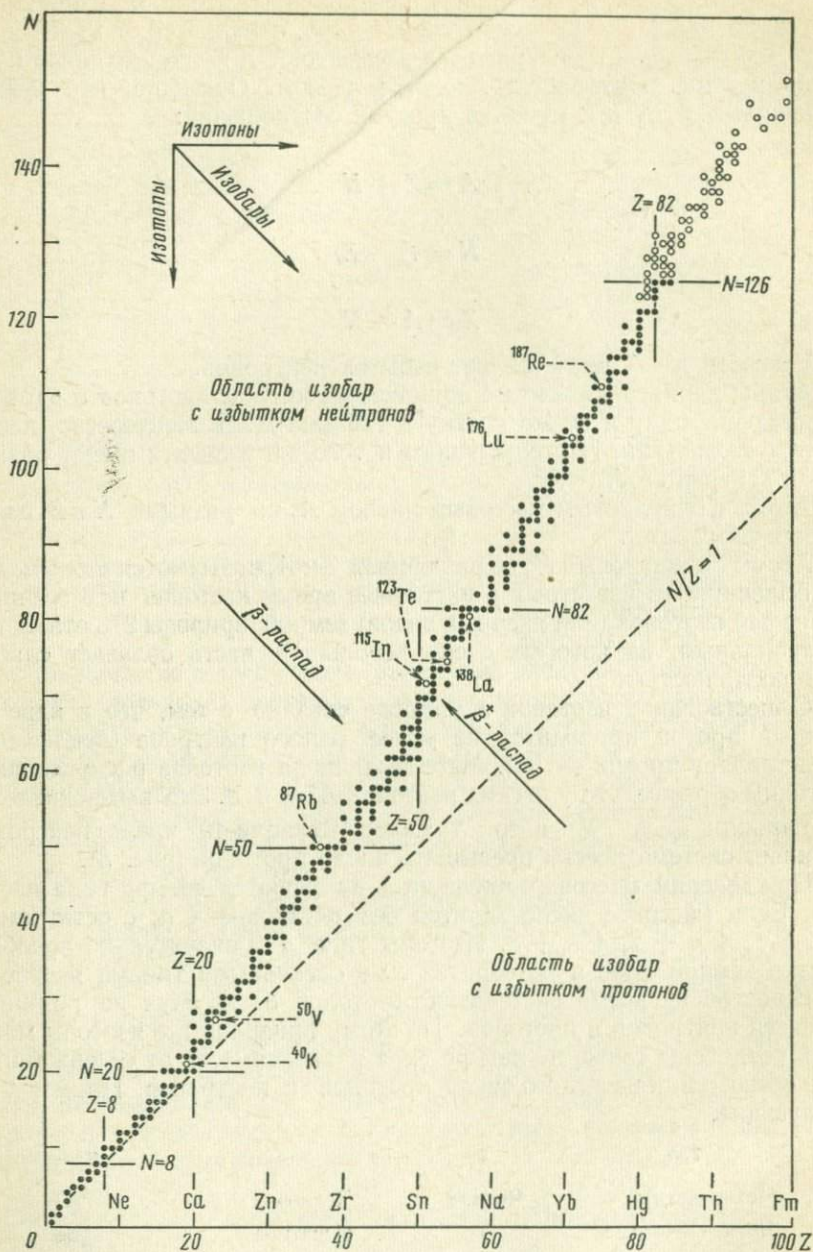


Рис. 8. Нейтронно-протонная диаграмма. Обозначены ядра с магическими значениями Z и N (темные кружки — стабильные изотопы, светлые — радиоактивные)

Тип	Z	N	A	Число изотопов
Четно-четный	Четное	Четное	Четное	166
Четно-нечетный	»	Нечетное	Нечетное	55
Нечетно-четный	Нечетное	Четное	Нечетное	47
»	»	Нечетное	Четное	5

Приведенные данные определенно свидетельствуют о резком преобладании в природе изотопов с четным числом и протонов и нейтронов — четно-четным. Действительно, из восьми наиболее распространенных элементов литосферы пять сложены преимущественно изотопами этого типа: ${}^8_8\text{O}$, ${}^{24}_{12}\text{Mg}$, ${}^{28}_{14}\text{Si}$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}$, ${}^{56}_{26}\text{Fe}$.

Относительное распространение этих изотопов в плеядах 99, 75, 66, 78, 60, 92, 27, 96, 97 и 91, 69%.

Нечетно-четные изотопы занимают второе место по распространению. К ним относятся изотопы трех важнейших элементов литосферы — ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{27}\text{Al}$, ${}^{39}\text{K}$ — с соответствующим относительным распространением 100, 100 и 93,08%. Третье место по распространению занимают четно-нечетные изотопы, хотя их число несколько превышает число нечетно-четных.

Нечетно-нечетные изотопы в природе чрезвычайно редки. К этому типу относятся только пять изотопов ${}^6_3\text{Li}$, ${}^{10}_5\text{B}$, ${}^{14}_7\text{N}$, ${}^{50}_{23}\text{V}$, ${}^{180}_{73}\text{Ta}$. Изотоп азота, вероятно, занимает ведущее место в космических скоплениях газов после водорода и гелия.

На рис. 8 представлена нейтронно-протонная диаграмма всех известных природных изотопов. На оси абсцисс отложены значения Z , а на оси ординат $A - Z = N$. Очевидно, что изотопы располагаются вдоль довольно узкой полосы. Прямая, проведенная под углом 45° к координатам, отмечает изотопы с равным количеством нейтронов и протонов. Число изотопов невелико у легких элементов и увеличивается у элементов середины периодической системы, достигая максимума у олова ($Z = 50$) — 10 изотопов.

У легких элементов с четным значением Z более распространены самые легкие изотопы, а у средних и тяжелых элементов ($Z > 32$) характерно повышенное распространение тяжелых стабильных изотопов, самые легкие изотопы встречаются в незначительном количестве.

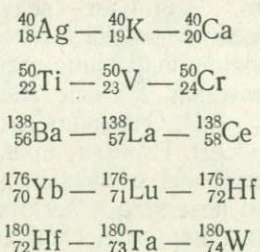
У элементов с четным значением Z среди легких преобладает изотоп с минимальным значением N , среди тяжелых обычно отсутствует резко доминирующий изотоп, наиболее обильный изотоп составляет 60% и наиболее распространены средние и тяжелые изотопы. Эти особенности яснее всего выражены у ядерных видов с четным N . Изотопы с нечетным N относительно мало распространены, за исключением ${}^9\text{Be} = 100\%$ ($N = 5$) и ${}^{135}\text{Pt} = 33,7\%$ ($N = 117$). Сумма изотопов с нечетным N у средних и тяжелых элементов не превышает 30%, за исключением ${}^{129}\text{Xe} + {}^{131}\text{Xe} = 47,6\%$ и ${}^{161}\text{Dy} + {}^{163}\text{Dy} = 43,85\%$. Из трех последовательных смежных изотопов средний с нечетным значением N обычно менее распространен по сравнению с соседними изотопами с четным N .

У элементов с нечетным значением Z число стабильных изотопов не превышает 2. Исключением не является и нечетный калий, состоя-

щий из трех изотопов. Средний изотоп ^{40}K радиоактивный. У двух изотопных нечетных элементов преобладает изотоп с четным N . Изотоп с нечетным N значительно менее распространен. Единственное исключение представляет изотоп азота ^{14}N , имеющий семь нейтронов и относительное распространение 99,63%.

На основании установленных особенностей распространения изотопов были найдены некоторые эмпирические правила относительно их устойчивости. Важнейшим из них является *правило изобар Маттауха* (1934), которое формулируется следующим образом: у соседних по таблице Менделеева элементов не может существовать пары устойчивых изобар. Исключение из этого правила пока составляют две пары $^{113}_{48}\text{Cd} - ^{113}_{49}\text{In}$ и $^{123}_{51}\text{Sb} - ^{123}_{52}\text{Te}$, но оно может отпасть ввиду вероятного распада одного из членов пары с очень большой продолжительностью жизни. Однако экспериментально это еще не установлено.

Если A четные и ядра принадлежат четно-четному типу, то может существовать два и три стабильных изобара. Но при этом разница между их Z составит 2. Случаи спаренных изобар с разницей $Z = 2$ довольно многочисленны. Значительно реже встречаются триплеты изобар с разницей $Z = 2$. В то же время известны триплеты изобар, у которых значение Z отличается только на единицу. Примерами могут служить пять триплетов, показанных ниже:



В данном случае нечетно-нечетные центральные изобары ^{40}K , ^{50}V , ^{138}La , ^{176}Lu , ^{180}Ta по правилу Маттауха должны быть неустойчивыми. И в действительности изотопы калий-40, лантан-138, лютеций-176 и тантал-180 оказываются неустойчивыми и самопроизвольно превращаются в соседние стабильные изобары. Исключение представляет ванадий-50, для которого пока нет данных о его распаде.

Правилом изобар отчасти можно объяснить отсутствие устойчивых изотопов у технеция ($Z = 43$) и прометия ($Z = 61$). Все возможные изотопы технеция с A от 94 до 102 составляют пару или триплет изобар с устойчивыми изотопами соседнего молибдена ($Z = 42$) или соседнего рутения ($Z = 44$). Вероятные изотопы прометия (A возможно от 142 до 150) также образуют пару или триплет изобар с изотопами соседних элементов — неодимия ($Z = 60$) и самария ($Z = 62$). Следовательно, изотопы технеция и прометия по правилам изобар неустойчивые, что и наблюдается в действительности. Однако правило изобар не может объяснить отсутствие долгоживущих изотопов у некоторых элементов и наличие недолговечных, быстро распадающихся ядер.

Основные свойства атомных ядер — заряд и масса. Заряд определяется числом входящих в состав ядра протонов (Z), масса — суммой масс протонов и нейтронов. Однако точное определение масс атомных ядер с помощью спектров масс (Ф. Астон) позволило установить, что у ядерных видов (изотопов) имеются отклонения значений истинных масс от целых чисел или от суммы масс нуклонов, слагающих ядро. У ядер атомов наблюдается некоторый недостаток массы по отношению к массе суммы нуклонов. Этот недостаток, или *дефект массы* (Δm), связан с энергией, вычисляемой по известной формуле А. Эйнштейна:

$$E = \Delta m c^2,$$

где E — энергия, Δm — дефект массы, c — скорость света.

Чтобы разложить ядро на составные нуклоны, необходимо затратить энергию, эквивалентную дефекту массы. И, наоборот, при образовании ядра из нуклонов выделяется энергия, эквивалентная дефекту массы. Вполне очевидно, что дефект массы является мерой энергии связи атомного ядра и служит критерием его устойчивости. Энергия связи ядра может быть вычислена по формуле

$$E = \{[Zm_p + (A - Z)m_n] - m_1\} c^2,$$

где m_p — масса протона, m_n — масса нейтрона, m_1 — фактическая масса ядра.

За единицу массы в ядерной физике принимают массу, равную $1/16$ массы изотопа кислорода ^{16}O . Одной физической единице массы соответствует энергия, равная 931 млн. электронвольт. Электронвольт — единица энергии, которую приобретает частица с зарядом электрона при прохождении разности потенциалов в один вольт. При расчетах ядерных превращений пользуются единицей в 10^6 раз большей — миллион электронвольт (МэВ). 1 МэВ равен $1,602 \cdot 10^{-13}$ Дж.

При образовании одного ядра гелия из нуклонов освобождается энергия, равная 28,26 МэВ. При образовании одного моля гелия (4 г) выделяется энергия, равная $2730 \cdot 10^9$ Дж.

Дефекты массы, характеризующие прочность постройки атомного ядра, могут быть выражены в любых единицах энергии, но чаще всего они выражаются в МэВ и в единицах массы. Зная дефект массы ядра, можно определить энергию связи E/A , приходящуюся на один нуклон, или *удельную энергию связи*. На рис. 9 представлена кривая средней величины связи нуклонов в ядре. Кривая указывает, что энергия связи E/A испытывает сначала периодические колебания, затем достигает определенного максимума и становится на большом интервале сравнительно постоянной и равной 8,6 МэВ на один нуклон. У тяжелых ядер значение E/A постепенно падает и достигает 7,5 МэВ у ^{238}U . Очевидно, что максимальная энергия связи приходится на изотопы элементов V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni.

Атомное ядро условно можно представить себе в виде маленького шарика. Тогда размеры атомных ядер могут быть выражены их радиу-

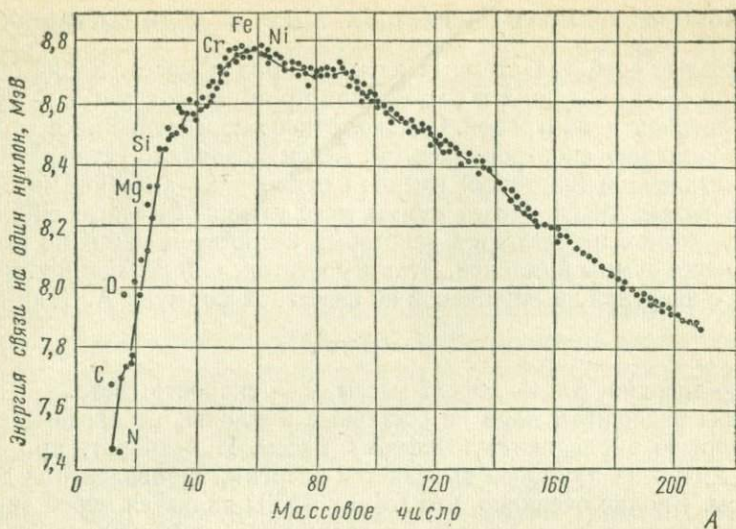


Рис. 9. Кривая удельной энергии ядерной связи

сами — расстоянием от центра ядра до места, где начинают действовать специфические силы ядерного притяжения, связывающие нуклоны в одну систему. Значения ядерных радиусов показывают, что они растут приблизительно пропорционально кубическому корню из массового числа:

$$r = r_0 \sqrt[3]{A},$$

где r_0 — радиус нуклона, принимаемый равным $1,4 \cdot 10^{-13}$ см. Значения радиусов ядер находятся в пределах от $2 \cdot 10^{-13}$ для гелия и до $9 \cdot 10^{-13}$ см для урана. Из этого следует, что плотность всех атомных ядер приблизительно одинакова и равна $n \cdot 10^{14}$ г/см³. Эта величина дает представление о концентрации вещества в ядрах. Однако плотность в атомных ядрах распределена неравномерно, увеличиваясь от периферии к центру.

Из других ядерных свойств можно еще отметить ядерные моменты: механический, магнитный и квадрупольный. Механический момент обусловлен вращением ядра вокруг некоторой оси и имеет квантовый характер. Магнитный момент связан с магнитностью ядра, а квадрупольный характеризует величину его сжатия.

Для истолкования ядерных свойств и ядерных превращений в настоящее время предложены модели капельной и оболочечной структуры ядра.

Капельная модель была предложена и разработана независимо друг от друга Я. И. Френкелем и Н. Бором (1939—1940). По этой модели ядра принимаются за капли своеобразной сверхплотной «ядерной жидкости». По аналогии с каплей обычной жидкости в ядрах

существуют силы поверхностного натяжения, которые стремятся придать им сферическую форму, соответствующую наименьшей поверхности. Ядерные протоны испытывают взаимное кулоновское отталкивание и стремятся расширить сферическое ядро. С увеличением Z отталкивание быстро возрастает, но смягчается присутствием нейтронов, играющих в ядерной системе роль своеобразного «цементирующего» вещества. Капельно-жидкая модель относительно удовлетворительно объяснила устойчивость легких ядер с $Z = N$ и тяжелых до $N/Z = 1,6$. Но наиболее удачно капельная модель объясняет процессы деления тяжелых ядер.

Оболочечная модель представляет ядро как систему, сложенную из нуклонных оболочек, которые по аналогии с электронными оболочками атома могут быть заполненными и незаполненными. Идея об оболочечном строении ядра была выдвинута в СССР С. А. Щукаревым и И. П. Селиновым и получила развитие в работах Марии Гепперт-Майер. Ядра с заполненными оболочками обладают устойчивой структурой и это проявляется в некоторых их свойствах. Числа нейтронов или протонов, отвечающие заполненным ядерным оболочкам, получили название *магических чисел*. Сейчас принимаются следующие магические числа: 2; 8; 20; (28); (40); 50; 80; 126. Числа, отмеченные в скобках, не являются достаточно определенными, остальные соответствуют заполненным оболочкам.

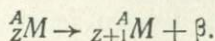
У ядер с магическим числом наблюдается обычно повышенная прочность связи (дефект масс) по сравнению с соседними ядрами. Наиболее ярким примером может служить кислород ^{16}O . Этот изотоп является дважды магическим ($Z = 8$ и $N = 8$). Данные по распространению изотопов, рассмотренные ранее, свидетельствуют о том, что изотопы с магическим значением нуклонов отличаются повышенной относительной распространенностью. Вероятность захвата нейтронов ядрами с магическим числом нейтронов оказывается особенно малой. Поэтому если в процессе образования элементов принимали участие нейтроны за счет ядер, легко реагирующих с нейтронами, должны были формироваться ядра с магическим числом нейтронов, как более «выносливые» в обстановке ядерных реакций нейтронного захвата. Изотопы с магическим значением нейтронов оказываются наиболее распространенными (см. рис. 8). Элементы с магическим числом протонов обычно имеют максимальное число изотопов. Наиболее ярким примером является олово ($Z = 50$), число изотопов у которого достигает 10. Квадрупольные моменты ядер с магическим числом протонов или нейтронов отличаются особенно малым значением. В данном случае ядра максимально приближаются к сферической форме.

Таким образом, атомное ядро представляет собой сложную систему, состоящую из нуклонов, сочетающую в себе свойства сверхплотной «ядерной жидкости» и особую оболочечную структуру.

Радиоактивность и другие типы превращений атомов связаны с изменением состава ядер. В настоящее время известно четыре типа атомного распада, которые в той или иной степени иногда генетически связаны друг с другом и протекают в термодинамических условиях Земли самопроизвольно (спонтанно). К ним относятся β -распад,

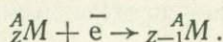
электронный захват, α -распад и спонтанное осколочное деление тяжелых ядер.

1. Превращение атомов при β -распаде определяется правилом сдвига: образующийся новый элемент занимает в таблице Менделеева следующую клетку вправо от родоначального β -активного элемента (правило сформулировано Фаянсом и Содди). При этом массовое число не изменяется. Процесс β -распада можно представить следующим образом:



Бета-частицы представляют собой электроны, вылетающие из ядра с большой скоростью. При β -распаде внутри ядра происходит рождение электрона, поскольку в самом ядре электроны отсутствуют. При этом распадается один ядерный нейтрон на протон и электрон (+нейтрино).

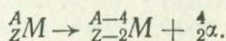
2. При электронном захвате происходит поглощение одного орбитального электрона одним из ядерных протонов. Протон нейтрализуется и превращается в нейтрон. Электронный захват — процесс, как бы противоположный β -распаду. Он может быть представлен в виде следующего уравнения:



Захват электрона наиболее вероятен из ближайшей к ядру K -оболочки. В этом случае захват называется K -захватом. Однако бывают случаи захвата с других электронных оболочек, например L -захват. Для электронного захвата можно сформулировать правило: при K -захвате происходит рождение нового элемента, расположенного в периодической системе на одну клетку влево.

Известны изотопы с позитронной радиоактивностью: при распаде выделяется позитрон — β^+ -частица. В этом случае изменение заряда ядра происходит аналогично изменению при электронном захвате. Позитронный распад свойствен изотопам с повышенным против нормального (стабильного) отношением протонов к нейтронам и совершенно неизвестен у естественных радиоактивных изотопов земной коры.

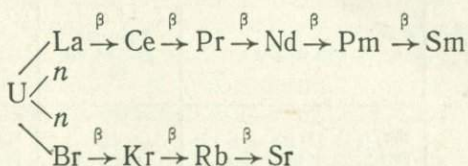
3. Альфа-распаду подвергаются тяжелые элементы двух последних рядов таблицы Менделеева ($Z > 83$). После вылета α -частицы, которая представляет собой ядро гелия ${}^4_2\text{He}$, заряд ядра уменьшается на 2 и массовое число A на 4. Новый элемент займет место в периодической системе на 2 клетки левее. Процесс α -распада можно представить идущим по схеме



Энергия α -распада превышает энергию β -распада (свыше нескольких МэВ). Например, у изотопа ${}^{238}_{92}\text{U}$ энергия основной группы α -частиц составляет 4,18 МэВ.

4. Спонтанное осколочное деление заключается в раскалывании ядра на два осколка, которые с огромной скоростью разлетаются в

противоположные стороны. Масса осколков соответствует изотопам средней части периодической системы (примерно от $Z=31$ до $Z=64$). Деление дает разнообразные продукты (изотопы), а также один-два свободных нейтрона. Одним из наиболее обильных продуктов деления является ксенон. Один из актов деления может быть представлен в следующем виде:



Первоначальные продукты деления обладают избытком нейтронов и избавляются от них путем β -распада. Спонтанному делению подвергаются наиболее тяжелые ядра (урана и тория). Особенно характерно спонтанное деление для изотопов трансураниевых элементов; у некоторых из них скорость деления превышает скорость α -распада.

При разных типах радиоактивного распада часто образуются возбужденные ядра, которые затем переходят в стабильное (основное) состояние, испуская γ -фотон. Гамма-лучи, состоящие из этих фотонов, представляют собой исключительно жесткие электромагнитные колебания.

Все типы атомного распада подчиняются одному статистическому закону, который гласит, что количество распавшихся атомов за единицу времени пропорционально первоначальному числу атомов. Этот закон выражается формулой

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t} \quad \text{или} \quad N_0 = N_t e^{\lambda t},$$

где N_0 — первоначальное число атомов, N_t — число атомов по истечении времени t , λ — постоянная радиоактивности распада, e — основание натуральных логарифмов ($e = 2,718\ 281\dots$).

Постоянная, или константа распада, λ показывает, какая доля радиоактивных атомов распадается за единицу времени (год, сутки, часы, минуты, секунды).

Для более ясного представления о ходе распада введено понятие о периоде полураспада T , равном промежутку времени, в течение которого любое количество радиоактивного вещества распадается наполовину. Связь между константой и периодом полураспада следующая:

$$T = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}.$$

Если первоначальное число атомов было N , то по истечении времени T останется $1/2 N$, после $2 T$ $1/4 N$, после $3 T$ $1/8 N$ и т. д. У естественных радиоактивных изотопов периоды полураспада колеблются в исключительно широких пределах. Например, ^{238}U распадается наполовину за $4,51 \cdot 10^9$ лет, а ThC^1 за $3 \cdot 10^{-7}$.

Тяжелые изотопы последних рядов периодической системы группируются в радиоактивные ряды, которые представляют собой цепи

поочередных α - и β -превращений с окончанием распада на каком-либо из изотопов свинца (или висмута). В цепи радиоактивных превращений тип изотопа в каждом из рядов не меняется (табл. 8).

Таблица 8

Радиоактивные ряды

Название ряда	Схема распада	Признак делимости на 4	Тип изотопов
Ряд тория	$^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb} + 6 \text{ He}$	4n	Четно-четный
Ряд нептуния	$^{237}\text{Np} \rightarrow ^{209}\text{Bi} + 7 \text{ He}$	4n + 1	Нечетно-четный
Ряд урана — радия	$^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb} + 8 \text{ He}$	4n + 2	Четно-четный
Ряд актиноурана	$^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb} + 7 \text{ He}$	4n + 3	Четно-нечетный

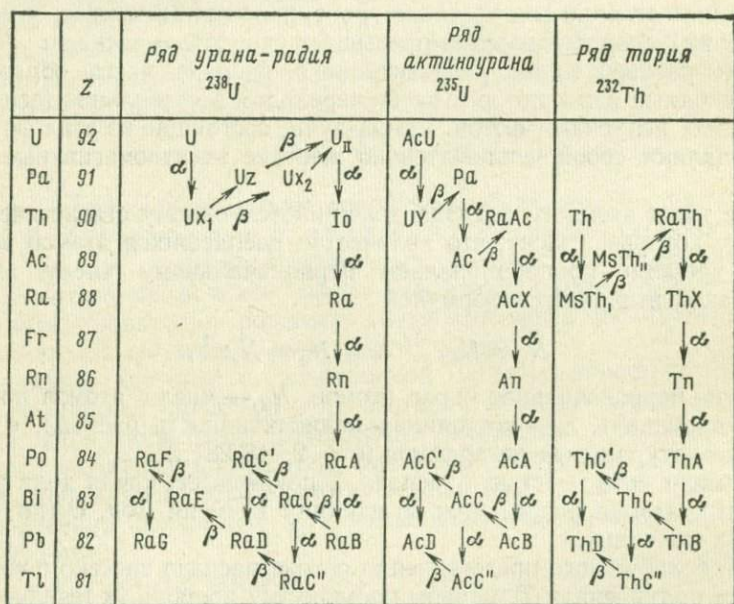


Рис. 10. Радиоактивные ряды

Как правило, нечетные изотопы радиоактивных рядов распадаются скорее, чем изотопы четные. Из перечисленных в таблице радиоактивных рядов на Земле отсутствует ряд нептуния (рис. 10). К радиоактивным рядам примыкают также изотопы трансурановых элементов в зависимости от своих типов.

В связи с процессами радиоактивного распада возникает вопрос об устойчивости атомных ядер. Широко распространенное в свое время представление о повсеместном распаде всех без исключения изотопов

лишено основания. Так, допущение спонтанного распада для многих ядер со значительным дефектом массы и замкнутыми оболочечными структурами противоречит закону сохранения энергии.

Изотопы на нейтронно-протонной диаграмме (рис. 8) в большинстве случаев относятся к устойчивым (стабильным). Устойчивость ядер в отношении β -распада определяется четким и совершенно определенным нейтронно-протонным соотношением, которое и отражается на этой диаграмме в виде полосы стабильности. Если по соотношению нуклонов ядро попадет в поле слева от этой полосы, происходит β -распад, если справа от нее — β^+ (позитронный)-распад (или K -захват) до тех пор, пока после превращений ядро окончательно не войдет в полосу устойчивости.

Альфа-распад и распад путем осколочного деления — результат неустойчивости тяжелых ядер, перегруженных нуклонами. По капельной модели ядра в нем существуют силы притяжения и отталкивания. Силы притяжения пропорциональны A и возрастают в арифметической прогрессии по мере его увеличения. Силы отталкивания, связанные с кулоновским отталкиванием одноименно заряженных протонов, растут с увеличением Z в геометрической прогрессии. В конце периодической системы, примерно начиная от свинца, силы отталкивания становятся соизмеримыми с силами притяжения и вызывают α -распад и осколочное деление. Таким образом, основной причиной неустойчивости тяжелых ядер является возрастание сил отталкивания увеличивающегося числа протонов. Советский физик Я. И. Френкель допускает, что α -распад и деление — варианты одного процесса, определяемого общей причиной. Альфа-распад принципиально представляет собой тот же процесс деления, но с резко выраженной асимметрией, и процесс более вероятный, чем осколочное деление.

Осколочное деление наряду с α -распадом имеет решающее значение в ограничении числа элементов таблицы Д. И. Менделеева. Развитие экспериментальной ядерной физики привело к открытию трансурановых элементов в интервале атомных номеров $Z=93-105$. Изучение радиоактивных свойств изотопов этих элементов показало, что их неустойчивость довольно резко возрастает с увеличением Z и что возможность синтеза более далеких трансурановых элементов практически исчерпана. Однако теоретические исследования физиков за последние годы привели к совершенно неожиданным результатам. Оказалось, что в области далеких трансурановых элементов могут существовать ядра с замкнутыми ядерными оболочками, существенно влияющими на их устойчивость. Были вычислены возможные замкнутые нейтронные и протонные оболочки и определено их влияние на стабильность ядер в области $Z=114$ и 126 и $N=184$. Согласно расчетам американского теоретика С. Нильссона, большинство изотопов элементов с $Z=106-116$ в области N , близких к 184 , обладает неожиданно большими периодами полураспада как спонтанным делением, так и α -распадом. Данные расчета в общем показали, что в пределах далеких трансурановых элементов существуют два островка устойчивости вблизи $Z=114$ и $Z=126$. В данном случае мы встречаемся с положением, аналогичным положению тория — $Z=90$ и урана —

$Z = 92$ в таблице Д. И. Менделеева, которые также образуют островки устойчивости далеко за висмутом — $Z = 83$ (изотопы элементов с $Z=84-89$ отличаются большой неустойчивостью и имеют короткие периоды полураспада).

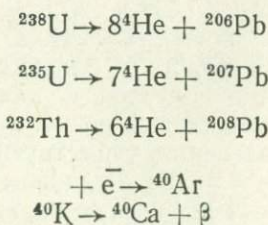
Указанные выше обстоятельства позволили предпринять поиски далеких трансурановых элементов в природе, которые дали обнадеживающие результаты при изучении космических лучей и древнейших твердых тел Солнечной системы — метеоритов и лунного грунта.

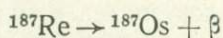
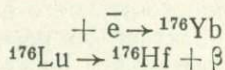
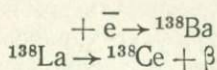
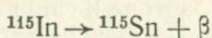
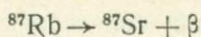
ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОТОПНЫХ ОТНОШЕНИЙ В ПРИРОДЕ

Нарушение изотопного состава элементов в природе связано с двумя типами процессов. Первый тип относится к кругу ядерных процессов. Это ядерные реакции, спонтанное деление ядер, естественная радиоактивность. Второй тип процессов связан с перераспределением (фракционированием) уже готовых стабильных изотопов в определенных физико-химических условиях. Небольшое различие в изотопных массах определяет разную кинетику хода химических реакций, достаточную для заметного разделения изотопов. Разделение изотопов происходит также при физических процессах: диффузии, испарении, изменении агрегатных состояний вещества в процессе круговорота в верхних оболочках Земли.

Первый тип процессов отражается наиболее резко на изотопном составе элементов и имеет место в центральных частях массивных космических тел (звезд) с экстремальными термодинамическими условиями. В пределах Земли ядерные реакции вызываются космическими лучами, идущими из мировых глубин. Они осуществляются преимущественно в земной атмосфере и приводят к образованию легких изотопов за счет взаимодействия протонов и вторичных нейтронов с атомами атмосферных газов. Реакции этого типа дают крайне мизерный количественный эффект и только масса радиоактивного углерода ^{14}C во всей биосфере достигает 54 т.

Решающее значение в пределах нашей планеты в изменении изотопного состава некоторых элементов принадлежит естественной радиоактивности. В результате радиоактивного распада непрерывно увеличивается количество радиогенных изотопов, которые у ряда элементов становятся доминирующими. В ходе геологического времени возрастает отношение изотопных пар — радиогенных изотопов к радиоактивным. Распад естественных радиоактивных изотопов, который вызывает наиболее заметный эффект, можно представить следующим образом:





Из перечисленных выше реакций распада по количественному проявлению наиболее важное значение имеет распад тория, урана, калия, рубидия. Распад этих изотопов используется для определения возраста минералов в числовых единицах времени. В минералах с повышенной концентрацией тория, урана, калия и рубидия накапливается определенное количество радиогенных изотопов. Измерение возраста производится по отношению изотопных пар — радиогенного изотопа к радиоактивному. Изменение этих отношений в зависимости от возраста t минерала или породы (как замкнутой системы) выражается уравнениями:

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} = e^{\lambda_1 t} - 1,$$

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}} = e^{\lambda_2 t} - 1,$$

$$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{232}\text{Th}} = e^{\lambda_3 t} - 1,$$

$$\frac{^{40}\text{Ar}}{^{40}\text{K}} = \frac{\lambda_e}{\lambda_e + \lambda_\beta} \left[e^{(\lambda_e + \lambda_\beta) t} - 1 \right],$$

$$\frac{^{40}\text{Ca}}{^{40}\text{K}} = \frac{\lambda_\beta}{\lambda_e + \lambda_\beta} \left[e^{(\lambda_e + \lambda_\beta) t} - 1 \right],$$

$$\frac{^{87}\text{Sr}}{^{87}\text{Rb}} = e^{\lambda_4 t} - 1,$$

$$\frac{^{187}\text{Os}}{^{186}\text{Re}} = e^{\lambda_5 t} - 1,$$

где t — возраст минерала, λ — соответствующая константа распада, λ_β — константа β -распада калия-40, λ_e — константа его электронного захвата. В соответствии с конечными продуктами распада современные методы ядерной геохронологии получили название свинцового (свинцово-изотопного), аргонного, стронциевого и т. д.

Таким образом, с открытием радиоактивного распада современная наука получила мощное средство познания — возможность определять возраст древних геологических формаций. В планетарных масштабах

табах наиболее существенный количественный эффект связан с накоплением изотопов гелия, аргона и свинца.

Радиогенный гелий непрерывно поступает в атмосферу Земли из пород, почв, газовых струй, термальных источников и вулканов и затем покидает нашу планету, улетающая в мировое пространство как наиболее легкий газ после водорода. Расчеты В. Г. Хлопина показали, что количество присутствующего в атмосфере гелия смогло накопиться в процессе радиоактивного распада за 1 млрд. лет. Поскольку возраст Земли превышает эту величину, то естественно, что значительная часть гелия улетила в мировое пространство. Выделение радиогенного гелия В. И. Вернадский назвал гелиевым дыханием Земли. Присутствие небольшого количества изотопа гелия

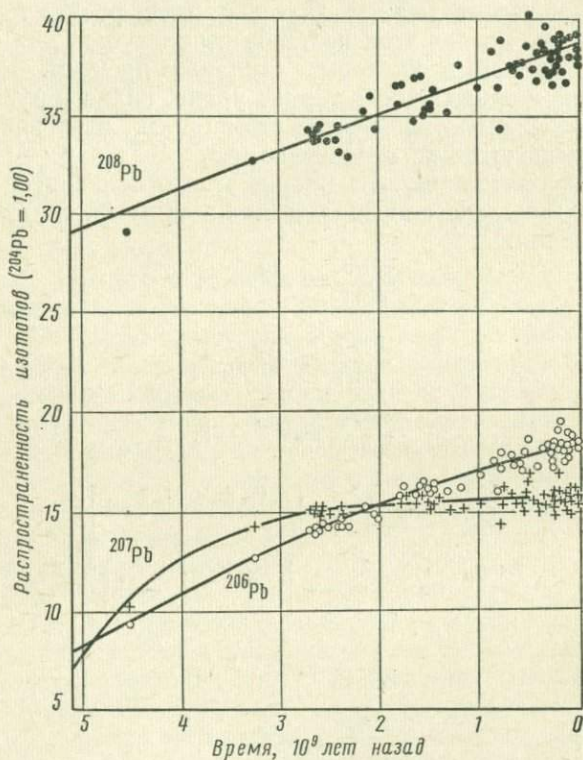


Рис. 11. Вариации изотопного состава свинца как функция времени

^3He в земной атмосфере связано с действием космических лучей. В газах глубоких скважин он не обнаружен.

Ввиду широкого распространения калия-40 наблюдается также аргоновое дыхание Земли: подавляющая часть аргона атмосферы имеет радиогенное происхождение. В составе атмосферного аргона

резко преобладает изотоп ^{40}Ar . Это подтверждает следующее соотношение: ^{36}Ar —0,337%, ^{38}Ar —0,063%, ^{40}Ar —99,600%.

Однако аргонное дыхание Земли спертое. Этот газ сохраняется в атмосфере и в ее составе он занимает третье место после азота и кислорода — $3,9 \cdot 10^{13}$ т.

В пределах разных частей земной коры и ее горных пород происходит почти повсеместное накопление радиогенного свинца в связи с широким рассеянием порождающих его тяжелых изотопов — членов радиоактивных рядов урана, актиноурана, тория. Аналогичный процесс происходит в метеоритах, преимущественно каменных, в которых радиоэлементов больше, чем в железных. Поэтому изотопный состав свинца источников разного возраста и разного происхождения обнаруживает значительные колебания (табл. 9). На рис. 11 приведены вариации изотопного состава свинца как функции времени.

Таблица 9

Изотопный состав природного свинца

Источник свинца	Изотопные отношения			
	^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb
Пелагические осадки Тихого океана	1,00	19,04	15,68	39,07
Известняк. Ледвилл, США	1,00	21,23	15,83	39,33
Гранит. Питкьярнта, Карелия	1,00	26,40	17,40	46,00
Базальт. Камчатка, СССР	1,00	17,40	14,90	36,60
Дунит. Гвин Систер, США	1,00	19,17	15,61	38,15
Галенит. Садон, Кавказ, СССР	1,00	18,37	16,00	39,27
Галенит. Ивигтут, Гренландия	1,00	14,85	14,94	35,07
Галенит. Барбертон, Южная Африка	1,00	12,65	14,27	32,78
Каменный метеорит. Нуэво-Ларедо	1,00	50,28	34,86	67,97
Каменный метеорит. Форест-Сити	1,00	19,27	15,95	39,05
Железный метеорит. Хенбери, Австралия	1,00	9,55	10,38	29,54
Железный метеорит. Каньон Дьявола, Аризона, США	1,00	9,46	10,34	29,44

При характеристике изотопного состава ^{204}Pb принимается за единицу как изотоп нерадиоактивного происхождения. Причины разного изотопного состава Pb связаны с отношением Pb : U : Th в источнике и возрастом рудообразования. Минимальное содержание радиогенного свинца наблюдается у некоторых железных метеоритов — наименее радиоактивных тел солнечной системы. Отсюда можно прийти к заключению, что свинец этих метеоритов (точнее, некоторых из них) отражает изотопный состав первичного свинца солнечной сис-

темы, сформировавшегося в далекую эпоху ядерного синтеза и вскоре после этого вошедшего в состав металлической фазы метеоритного вещества.

Исследование изотопного состава свинца рудных месторождений и горных пород позволяет в настоящее время совершенно по-новому решать ряд сложных геохимических и геологических задач, из которых важнейшими являются: проблема первичной магмы и генезиса магматических пород, проблема генетической связи рудных месторождений с породами, проблема генезиса полиметаллических месторождений, проблема длительности и многоэтапности формирования месторождений, датировка возраста месторождений в целях установления металлогенических эпох в истории Земли.

Следует отметить, что основная черта изменения изотопного состава свинца в течение истории Земли заключается в накоплении радиогенных изотопов преимущественно в молодые металлогенические эпохи и пониженное их содержание в отложениях более древних (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb). Бывают случаи смешивания свинцов разного возраста отложений. Для отдельных районов это свидетельствует о регенерации месторождений. Так, известны случаи, когда свинцы герцинских месторождений по своему изотопному составу указывали на каледонский возраст, а свинцы отдельных участков Тихоокеанского пояса — докембрийский. Все эти данные свидетельствуют о сложных путях миграции свинца и парагенетических с ним элементов.

Таким образом геохимия изотопов свинца приобретает исключительно важное значение в геологической науке и позволяет решать ряд ее задач, которые оставались недоступными для обычных полевых исследований геологии. В области геохимии изотопов свинца за последнее время были проведены обширные исследования Р. Расселлом и Р. Фаркуаром в Канаде, А. И. Тугариновым и С. И. Зыковым в СССР. Измерения изотопного состава серии метеоритных свинцов, имеющих огромное значение в понимании истории солнечной системы, были выполнены Э. Собоновичем в Ленинграде.

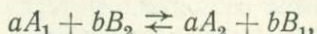
Различие между массами изотопов одного элемента определяет различную подвижность атомов или молекул, следовательно, является причиной их разделения в процессах геохимической миграции преимущественно в верхних оболочках Земли. Впервые В. И. Вернадский в 1926 г. высказал мысль о возможном разделении изотопов в процессе жизнедеятельности организмов. Впоследствии это предположение блестяще подтвердилось.

Многочисленные исследования за последние десятки лет показали, что изотопы одного и того же элемента и их соединения слегка различаются по своим химическим свойствам. Эти различия малы и снижаются у тяжелых элементов по мере увеличения массы изотопов. Но в отдельных случаях они достаточны, чтобы вызвать концентрацию и разделение изотопов в природных условиях.

В 1935 г. Г. Юри со своими сотрудниками доказал опытным путем, что различие в химических свойствах изотопов одного элемента вполне достаточно для их разделения. Химические различия связаны с химическим сродством и равновесием при реакциях, которое определяется

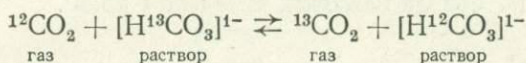
законом действующих масс. В разделении изотопов определенную роль играют процессы испарения, физической абсорбции, растворения, плавления и кристаллизации. Наиболее вероятно разделение изотопов в том случае, если они в процессе миграции образуют летучие соединения.

Различие в массах изотопов приводит к тому, что их разделение совершается при обменных реакциях. Типичная обменная реакция может быть записана в виде



где A и B — две молекулы, имеющие один и тот же элемент в качестве составляющего; индексы 1 и 2 указывают, что молекула содержит преимущественно легкий 1 или тяжелый 2 изотоп, a и b — число молекул, участвующих в реакциях.

Примером реакции изотопного обмена может быть следующая:



Константа химического равновесия для этой реакции по закону действующих масс равна

$$k = \frac{[{}^{13}\text{CO}_2] \cdot [\text{H}^{12}\text{CO}_3]^{1-}}{[{}^{12}\text{CO}_2] \cdot [\text{H}^{13}\text{CO}_3]^{1-}} = \frac{[{}^{13}\text{CO}_2]}{[{}^{12}\text{CO}_2]} \cdot \frac{[\text{H}^{13}\text{CO}_3]^{1-}}{[\text{H}^{12}\text{CO}_3]^{1-}} = \alpha.$$

Очевидно, что k равно отношению изотопов углерода в одном соединении, деленное на их отношение в другом. Поэтому константа равновесия представляет в то же время коэффициент разделения α для ряда простых реакций, в которых каждая из реагирующих молекул содержит только один атом изотопа. Таким образом, α (коэффициент фракционирования или обогащения) есть отношение двух составляющих в одном соединении или фазе, деленное на такое же отношение в другом соединении или другой фазе. Упрощенно это может быть записано в виде

$$\alpha = \frac{N_1 : N_2}{n_1 : n_2},$$

где N_1 и N_2 — относительные числа легкого и тяжелого изотопов в одном соединении, n_1 и n_2 — соотношения этих же изотопов в другом соединении.

При $\alpha > 1$ происходит разделение изотопов. Для всех изотопов, за исключением изотопов водорода, величина α обычно близка к единице. Разделение изотопов становится более эффективным, если процесс обмена проходит через ряд стадий обменных реакций. Для n стадий полный коэффициент разделения соответственно равен α^n .

Естественные геохимические процессы имеют довольно сложный характер, единичные процессы представляют скорее исключение. Некоторые периодически повторяющиеся циклические процессы в геохимических условиях могут вызвать значительное разделение изотопов, которое обнаруживается масс-спектрометрическими измерениями.

Многими авторами ранее допускалось, что в период образования

Земли во всех ее частях изотопный состав элементов был одинаковым. Однако это справедливо лишь в первом приближении. Несомненно, что в начале существования Земли изотопный состав элементов во многом был другим. Наиболее значительные изменения изотопных соотношений в течение геологической истории были связаны с радиоактивностью и относятся к радиоактивным и радиогенным элементам, как это было показано выше. Значительно менее резкие изменения соотношений стабильных изотопов происходили в верхних геосферах. Это связано с различием изотопных масс подвижных циклических (в понимании В. И. Вернадского) элементов, неоднократно проходивших разные стадии химических реакций.

Принципиально разделение изотопов в геохимических процессах возможно для всех элементов периодической системы (имеющих два и более изотопов), хотя для тяжелых элементов вероятность разделения очень мала. До настоящего времени обнаружено разделение изотопов у элементов в интервале массовых чисел от 1 до 90.

Литература

- Боккий Г. Б. Введение в кристаллохимию. Изд-во МГУ, 1954.
Лебедев В. И. Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. Л., Изд-во ЛГУ, 1969.
Поваренных А. С. Твердость минералов. Киев. Изд-во АН УССР, 1963.
Ранкама К. Изотопы в геологии. ИЛ, 1956.
Трифонов Д. Н. Структура и границы периодической системы, М., Атомиздат, 1969.
Ферсман А. Е. Геохимия. Т. I—V. Избр. тр. Изд-во АН СССР 1955—1958.
Goldschmidt V. M. Geochemistry. Oxford, 1954.
Polanski A. Geochemia Izotopow. Wyd. Geologiczne, Warszawa, 1961.
Ranckama K. Progress in isotope geology. Interscience Publishers. New-York—London, 1963.

Глава III

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ИЗОТОПОВ В ПРИРОДЕ

ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Изучение распространения химических элементов и их изотопов (ядерных видов) представляет собой одну из кардинальных задач геохимии и космохимии. Оценка космического распространения элементов производится на основе аналитических и спектральных данных о химическом составе земной коры, метеоритов, звезд, газовых туманностей и рассеянного межзвездного вещества. Для решения этой задачи привлекаются также данные о составе космических лучей.

Одну из ярких картин химического состава космических тел блестяще нарисовал А. Е. Ферсман в своей работе «Химические элементы Земли и Космоса» (1923). Состав космических тел отражает сложные

пути их эволюции и определяется рядом физических и химических факторов, из которых, по А. Е. Ферсману, главнейшими являются: 1) преобразование и образование атомов во времени, 2) распределение уже готовых атомов под влиянием космических причин (тяготение, световое давление, электромагнитные поля и др.), 3) физико-химическое перераспределение групп атомов, электронов, молекул.

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

Ниже мы остановимся на наиболее важных чертах распространенности элементов и их изотопов в космических телах и в нашей Галактике в целом.

МЕТЕОРИТЫ

Метеориты представляют собой обломки космической материи, попадающие в наши руки, и наиболее доступные для самых всесторонних лабораторных исследований с применением самых современных методов.

Все метеориты в первом приближении могут быть разделены на два типа: каменные и железные, или силикатные, и металлические. Выделяют еще тектиты, представляющие собой стеклянные массы, происхождение которых проблематично. Наиболее часто падают каменные метеориты. Они обычно выпадают в виде метеоритного «дождя» в результате дробления крупного метеоритного тела при полете в земной атмосфере.

Еще первые исследования метеоритов показали, что в них встречаются все те химические элементы, которые известны на Земле. В настоящее время различают три основных типа метеоритов: железные (сидериты), железокаменные (сидеролиты) и каменные (аэролиты).

Из данных о минералогическом и химическом составе метеоритов следует, что в их веществе наиболее отчетливо выделяются три фазы, отличные друг от друга и раздельно существующие: железоникелевая, или металлическая, сульфидная, или троилитовая, и каменная, или силикатная. А. П. Виноградов выделяет еще хромитовую и другие фазы, имеющие подчиненное значение. По существу, все метеориты представляют сочетание этих фаз в разных пропорциях. Химический состав основных метеоритных фаз, по данным Г. Брауна и К. Паттерсона, И. и В. Ноддаков и В. М. Гольдшмидта, представлен в табл. 10.

Из данных таблицы 10 следует, что наиболее распространенными элементами метеоритов являются O, Fe, Si, Mg, Ni, S, Ca, Al, т. е. немногие элементы таблицы Д. И. Менделеева. В железных метеоритах мы встречаем резкое преобладание Fe, Ni, Co. Состав каменных метеоритов более разнообразный; преобладают O, Fe, Si, Mg, S, Ca, Ni, Al.

Распределение химических элементов в метеоритных фазах дает представление об их поведении в зависимости от строения атомов и

Средний состав метеоритного вещества
(в массовых %)

Элемент	Железо-никель (металлическая фаза)	Троилит (сульфидная фаза)	Каменная (силикатная фаза)	Средний состав метеоритного вещества
O	—	—	43,12	32,30
Fe	90,78	61,1	13,23	28,80
Si	—	—	21,61	16,30
Mg	—	—	16,62	12,30
S	—	34,3	—	2,12
Ni	8,59	2,88	0,39	1,57
Al	—	—	1,83	1,38
Ca	—	—	2,07	1,33
Na	—	—	0,82	0,60
Cr	—	0,12	0,36	0,34
Mn	—	0,046	0,31	0,21
K	—	—	0,21	0,15
Ti	—	—	0,10	0,13
Co	0,63	0,208	0,02	0,12
P	—	0,305	0,17	0,11

химических свойств. Литофильные элементы концентрируются в силикатной фазе метеоритов и почти отсутствуют в металлической, халькофильные элементы дают максимальную концентрацию в троилитовой фазе и сидерофильные накапливаются преимущественно в металлической. Железо в метеоритном материале является «сквозным» элементом и, несмотря на свои преимущественно сидерофильные свойства, оказывается ведущим элементом во всех метеоритных фазах. Таким образом, распределение элементов в метеоритах строго подчиняется периодическому закону Д. И. Менделеева. По существу, нахождение того или другого элемента в той или другой метеоритной фазе может служить критерием его общих геохимических и космохимических свойств.

Минеральный состав метеоритов характеризуется некоторыми своеобразными чертами. Минеральный состав каменных метеоритов близок к составу земных ультраосновных и основных изверженных пород.

В метеоритах обнаружено 66 минералов. В них встречаются *самородные элементы* — никелистое железо (камасит, тэнит), медь, золото, алмаз, графит, сера; *сульфиды* — троилит, алабандин, пентландит, халькопирротин, валлерит, халькопирит, пирит и сфалерит; *окислы* — ильменит, магнетит, хромит, шпинель, разновидности кремнезёма — кварц, кристобалит, тридимит; *фосфаты* — апатит и др.; *сульфаты* — гипс, эпсомит, астраханит; *силикаты* — оливин, пироксены, плагиоклаз, серпентин, хлориты, циркон. Главнейшие минералы метеоритов сложены ведущими химическими элементами. К главнейшим относятся: никелистое железо (Fe, Ni), оливин $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$, энстатит MgSiO_3 , бронзит $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$, гиперстен FeSiO_3 , диопсид $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, авгит $\text{Ca}(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$, троилит FeS .

Другие минералы, общие для земной коры и метеоритов, встречаются в небольшом количестве или известны как единичные находки (например, циркон). Кроме того, в метеоритах мы встречаем ряд минералов, совершенно неизвестных в земных условиях, к ним относятся:

Нитриды, фосфиды, хлориды

Осборнит TiN
 Синоит Si_2N_2O
 Шрейберзит $(Fe, Ni, Co)_3P$
 Перрит $(Ni, Fe)_x(Si, P)_y$
 Лауренсит $FeCl_2$

Фосфаты

Фарингтонит $Mg_3(PO_4)_2$
 Мерриллит $Na_2Ca_3(PO_4)_2O$
 Брианит $Na_2Ca, Mg(PO_4)_2$
 Панетит $NaKMgCaFeMn(PO_4)_2$
 Станфильдит $MgCaFeMn(PO_4)_2$

Сульфиды

Ольдгамит CaS
 Найнингерит $(Fe, Mg, Mn, Co)S$
 Добреелит $FeCr_2S_4$
 Дирфишерит $K_3(Na, Cu)(Fe, Ni)_{12}S_{11}$

Силикаты

Меррихейт $(K, Na)_2(Fe, Mg)_5Si_{12}O_{30}$
 Роддерит $(Na, K)_2(Fe, Mg)_5Si_{12}O_{30}$
 Ягнит $(Na, K)Mg_2(Mg, Fe, Ti, Al)(Si_{10}Al_{12})O_{30}$
 Юрент $NaCrSi_2O_6$
 Криновит $NaMg_2CrSi_3O_{10}$

Все эти минералы необычны для земного минералогенеза. Большинство из них могло формироваться в условиях резко восстановительной среды.

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

Общая классификация метеоритов может быть представлена в следующем виде:

Железные	{	гексаэдриты октаэдриты атакситы
Железо-каменные	{	мезосидериты палласиты
Каменные	{	хондриты ахондриты

Весь материал по метеоритам позволяет наблюдать постепенные переходы между каменными и железными метеоритами. Ниже мы остановимся на характеристике главных классов метеоритов. Частота выпадения метеоритов разных классов представлена на диаграмме (рис. 12).

Железные метеориты, или сидериты. Они относятся к наиболее известному типу метеоритов, состоят в основном из железа и никеля (см. табл. 10). Выделенные подтипы этих метеоритов различаются по кристаллической структуре и отношению никеля и железа. В камасите отношение Ni/Fe примерно равно 0,06, в тэните оно меняется в пределах от 0,14 до 1,0. Около 80% всех известных железных метеоритов относится к классу октаэдритов. Они выделяются по очертанию полированной поверхности, протравленной кислотой. При этом образуется особый вид октаэдрической структуры, так называемые видеманштеттеновы фигуры, которые

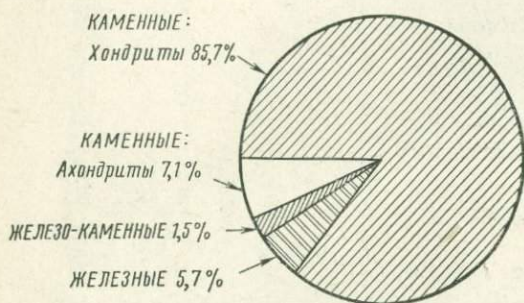


Рис. 12. Относительная частота выпадения метеоритов разных классов (по Дж. Вуду, 1971)

появляются вследствие различия камасита и сильнее отражающего тенита.

Около 8% железных метеоритов относится к гексаэдритам. Они состоят из кристаллов камасита. Травление полированной поверхности выявляет у них кубическую спайность и так называемые неймановы линии. К атакситам относится приблизительно 12% всех железных метеоритов. Они не выявляют никаких линий, подобных видеманштеттеновским, обладают тонкой гранулированной структурой. Содержание никеля в них колеблется в широких пределах.

Железокаменные метеориты, или сидеролиты. Они состоят из примерно равных по объему силикатного и железоникелевого компонентов. Наиболее известны из них палласиты (железоникелевый сплав с вкраплениями оливина). Мезосидериты состоят из метеорного железа, оливина, гиперстена и анортита.

Каменные метеориты относятся к наиболее распространенному типу метеоритов вообще.

Хондритовые метеориты, или хондриты. Это наиболее примитивный тип метеоритов по сравнению с другими известными железными, железокаменными и ахондритами, представляющими собой продукты значительно более сложных процессов химической дифференциации вещества.

Подразделение хондритов обычно производится по их минеральному

и химическому составу. В настоящее время хондриты классифицируются следующим образом:

Энстатитовые хондриты	
Обычные хондриты	{ Н-группа
	{ L-группа
	{ LL-группа
Углистые хондриты	{ Тип III
	{ Тип II
	{ Тип I

Химический состав наиболее типичных представителей этих групп хондритов приведен в табл. 11. Очевидно, что в отношении главных элементов разные хондриты сходны друг с другом. Но в отношении других, мало распространенных элементов, заметны существенные

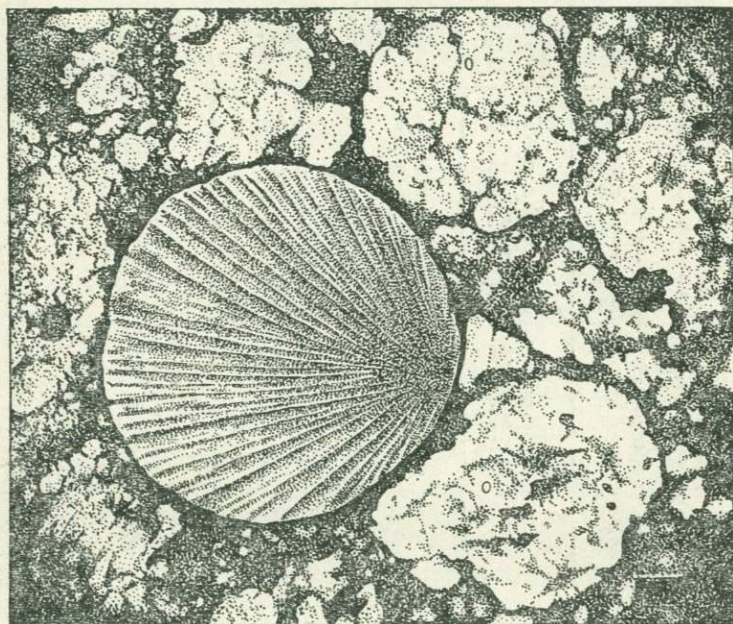


Рис. 13. Хондритовая структура метеорита Пантар

расхождения. Минеральный состав хондритов относительно прост и однообразен. Они состоят главным образом из оливина, пироксена, никелистого железа, троилита и плагноклаза (олигоклаза). Исключение представляют углистые хондриты, состоящие преимущественно из гидратированных силикатов.

В структурном отношении хондритовые метеориты характеризуются наличием хондр — сферических тел диаметром около 1 мм и меньше. Они состоят из оливина и ромбического пироксена, которые располагаются радиально от определенной точки, смещенной по отношению к центру (рис. 13). Основная масса типичных хондритов представляет

собой тонкозернистую смесь оливина и пироксена с никелистым железом, троилитом и плагиоклазом, заполняющую промежутки между хондрами. Иногда в этих промежутках встречается также стекло.

Энстатитовые хондриты относительно редки и сложены главным образом энстатитом $MgSiO_3$. Диопсид может присутствовать в небольших количествах, часто отмечается избыток кремнекислоты, выделяющейся в форме кварца. В химическом отношении энстатитовые хондриты характеризуются высокой степенью восстановления. В них практически все железо присутствует в металлической и сульфидной фазах (см. табл. 11). Полностью восстановлены кальций, марганец

Таблица 11

Химический состав типичных представителей хондритовых метеоритов (массовые проценты)

Оксиды и элементы	Энстатитовый хондрит	Обычный H-хондрит	Обычный L-хондрит	Углистый хондрит, тип III	Углистый хондрит, тип II	Углистый хондрит, тип I
Fe	23,70	15,15	6,27	4,02	0,00	0,00
Ni	1,78	1,88	1,34	1,43	0,00	0,00
Co	0,12	0,13	0,05	0,09	0,00	0,00
FeS	8,09	6,11	5,89	5,12	3,66	5,65
SiO ₂	38,47	36,55	39,93	34,82	27,81	21,74
TiO ₂	0,12	0,14	0,14	0,15	0,08	0,07
Al ₂ O ₃	1,78	1,91	1,86	2,18	2,15	1,59
MnO	0,02	0,34	0,33	0,20	0,21	0,18
FeO	0,23	10,21	15,44	24,34	27,34	22,86
MgO	21,63	23,47	24,71	23,57	19,46	15,24
CaO	1,03	2,41	1,70	2,17	1,66	1,18
Na ₂ O	0,64	0,78	0,74	0,69	0,63	0,71
K ₂ O	0,16	0,20	0,13	0,23	0,05	0,07
P ₂ O ₅	—	0,30	0,31	0,20	0,30	0,27
H ₂ O	0,34	0,21	0,27	0,10	12,86	19,17
Cr ₂ O ₃	0,23	0,52	0,54	0,58	0,36	0,35
NiO	0,11	—	—	0,00	1,53	1,19
CoO	—	—	—	0,00	0,07	0,06
C	0,32	—	0,03	0,19	2,48	2,99
						6,71 ¹

¹ Органическое вещество.

и хром, которые содержатся в сульфидной фазе и присутствуют в форме ольдгамита CaS , алабандина MnS и добреелита $FeCr_2S_4$. Некоторое количество Si присутствует в металлической фазе. Характерным является высокое содержание серы и более высокое содержание суммарного железа (до 35%), чем в других обычных хондритах. Плотность энстатитовых хондритов от 3,5 до 3,66 г/см³.

Обычные хондриты различаются по минеральному составу и содержанию железа. В зависимости от присутствия железа Г. Юри и Г. Крейг выделили две основные группы обычных хондритов: с высоким содержанием железа — тип *H* (highly) и относительно низким его содержанием — тип *L* (low). В общем группа *H* в среднем соответствует валовому содержанию железа около 28%, а группа *L* — 22%. В пос-

леднее время удалось выделить группу с минимальным содержанием железа. Она обозначается как LL.

В минералогическом отношении обычные хондриты подразделяются на оливин-бронзитовые, оливин-гиперстеновые и оливин-пижонитовые. Наиболее распространены оливин-гиперстеновые хондриты. Они обычно содержат оливин (35—60%), гиперстен (25—37%), плагиоклаз, никелистое железо и троилит. Оливин-пижонитовые хондриты образуют небольшую группу метеоритов. Плотность обычных хондритов находится в пределах 3,4—3,8 г/см³.

Углистые хондриты сравнительно мало распространены, но благодаря своим специфическим особенностям занимают особое место среди известных метеоритов. К наиболее характерным особенностям их состава относится присутствие гидратированных минералов и органических соединений. Углистые хондриты также характеризуются значительным содержанием летучих веществ в целом. Анализы этих метеоритов, выполненные в 1956 г. Г. Виником, позволили разделить их на три подгруппы, обозначаемые как тип I, II, III. Состав подгрупп характеризуется следующими данными:

Тип	SiO ₂	MgO	C	H ₂ O	S
I	22,56	15,21	3,52	20,08	6,20
II	27,57	19,18	2,46	13,35	3,25
III	33,58	23,74	0,46	0,99	2,27

Углистые хондриты типа I имеют низкую плотность — 2,2 г/см³. Они сложены аморфными гидратированными силикатами, содержат много серы в форме сульфатов, растворимых в воде. Повышенная магнитность метеоритов этого типа, вероятно, связана с присутствием магнитных кристалликов железоникелевой шпинели. Углистые хондриты типа II сложены преимущественно серпентином, типа III — оливином с примесью пижонита. Они обладают более высокой плотностью — 2,5—3 г/см³. В углистых хондритах большая часть углерода находится в органических соединениях. В целом по отношению главных химических элементов (Fe, Ni, Si, Ti, Al, Mg, Ca) углистые хондриты чрезвычайно близки к обычным хондритам и в частности к группе H с повышенным содержанием железа.

Наиболее важная характерная черта изменения химического состава хондритов — постепенный переход от состояния максимального окисления (у углистых хондритов) до состояния полного восстановления железа. Эта закономерность была отмечена еще Г. Прайором, сформулировавшим следующее правило: *чем меньше количество металлического никелистого железа в хондритовых метеоритах, тем богаче никелем и железом магнезиальные силикаты этих метеоритов.*

Для хондритовых метеоритов характерна широкая вариация окислительного состояния (рис. 14). В обычных L-хондритах много окисленного железа, весь кремний, кальций, хром и большая часть фосфора находятся в соединении с кислородом. При более сильном восстановлении у H-хондритов значительная часть фосфора встречается в виде шрейберзита (Fe, Ni, Co)₃P. А при еще более высоких состояниях

восстановления у энстатитовых хондритов кальций встречается в форме ольдгамита CaS , фосфор — в форме шрейберзита и хром — в составе добреелита. Причем восстановление приводит к появлению элементарного Si , который входит в состав железоникелевой фазы. В зависимости от состояния окисления меняется средняя плотность хондритов от 2 у углистых хондритов до $3,5 \text{ г/см}^3$ у энстатитовых. Закономерности изменения окислительного состояния хондритовых метеоритов, несомненно, указывают на то, что формирование их было связано

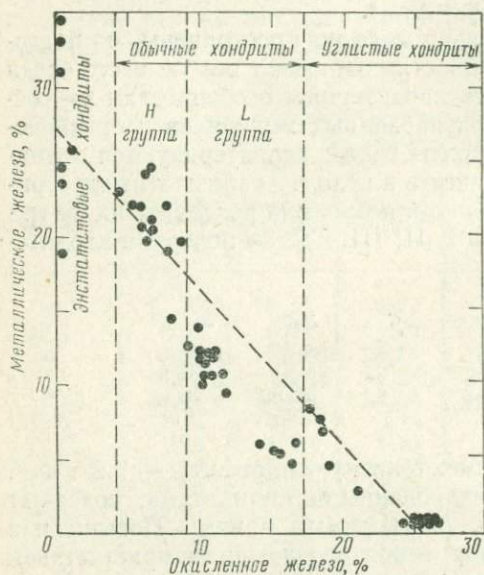


Рис. 14. Соотношение окисленного и металлического железа в хондритовых метеоритах (по А. Рингвуду, 1966)

с окислительно-восстановительными реакциями первичного протопланетного вещества. Следует, однако, отметить, что все изученные хондриты далеко не одинаковые по составу и не могли возникнуть из одного и того же исходного вещества путем его окисления или восстановления. Степень окисления отражает отношение металлического железа к общему его содержанию — $\text{Fe}_{\text{металл}}/\text{Fe}_{\text{общ}}$. Количество железа может быть выражено атомным отношением $\text{Fe}_{\text{общ}}/\text{Si}$. На рис. 15 показан график (по Дж. Вуду) зависимости указанных выше соотношений. На этом графике отдельные метеориты рассеяны не хаотично, а образуют определенные группы сгущений.

На основании большого количества данных по химическому составу хондритов А. А. Явнель выделил восемь групп, которые объединяются в следующие ветви: 1) энстатитовые хондриты двух типов — $E1$ и $E11$; 2) обычные хондриты трех типов — H , L , LL ; 3) углистые хондриты трех типов — $C1$, $C11$, $C111$.

В настоящее время о составе многих редких элементов в метеоритах имеется довольно надежная информация благодаря развитию методов анализа. Данные по содержанию некоторых элементов в хондритовых метеоритах представлены в табл. 12. Данные табл. 12 говорят о том, что наиболее высокие концентрации ряда химических элементов отмечаются в углистых хондритах. Однако углистые хондриты типа I занимают особое место. Многие редкие элементы обнаруживают в них максимальную концентрацию по сравнению со всеми известными классами метеоритов.

В них отмечается необычно высокое содержание инертных газов, в частности ксенона. Это в значительной мере сближает их с составом солнечного вещества.

Происхождение хондритовых метеоритов неразрывно связано с происхождением их хондритовой структуры. Большинство исследователей метеоритов считает, что хондры представляли когда-то капли расплава, выделившегося при конденсации горячего газа солнечного состава. Впоследствии они объединились в компактные массы — хондритовые астероиды.

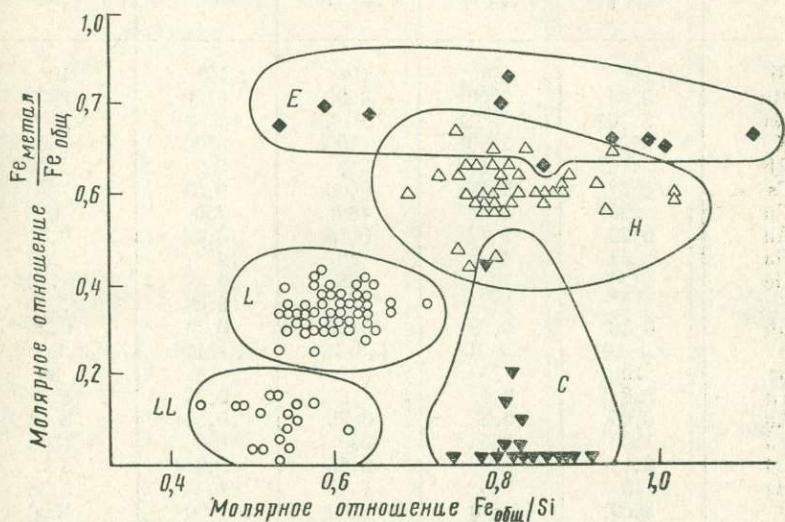


Рис. 15. Различие в обилии $Fe_{общ}/Si$ и степени окисления $Fe_{металл}/Fe_{общ}$ железа в хондритах на основании химических анализов 130 хондритов

Ахондриты — эта группа каменных метеоритов характеризуется большим разнообразием. Они обладают кристаллической структурой, многие из них имеют большое сходство с земными изверженными породами. По Г. Прайору, ахондриты разделяются на две группы: бедные кальцием (CaO 0—3%) и богатые кальцием. В минералогическом отношении ахондриты могут быть подразделены на энстатитовые ахондриты, оливин-пижонитовые, гиперстеновые, гиперстен-плаггиоклазовые диопсид-оливиновые и авгитовые. Наиболее близки к земным изверженным породам и наиболее распространены эвкриты и говардиты. Эвкриты состоят из пижонита и анортита, а говардиты — из гиперстена и анортита. В минералогическом и структурном отношении эвкриты близки к основным — габброидным породам земной коры; отличаются от них повышенным содержанием темноцветного минерала (пироксена — пижонита). В целом структурные особенности и минералогический состав большинства ахондритов указывают, что они первоначально кристаллизовались из магмы аналогично земным магматическим породам.

Относительное распространение некоторых элементов
в хондритах разного типа (по Дж. Ларимеру и Э. Андерсу,
в атомных отношениях к Si = 10⁶)

Элементы	Углистые хондриты			Обычные хондриты	Экстатитовые хондриты
	тип I	тип II	тип III		
Si	10 ⁶	10 ⁶	10 ⁶	10 ⁶	10 ⁶
Mn	9300	6200	4900	6700	9500
Na	6·10 ⁴	3,5·10 ⁴	2,8·10 ⁴	4,2·10 ⁴	9,9·10 ⁴
K	3200	2100	1700	3700	3300
Rb	6	4,1	2,8	5,2	—
Cs	0,37	0,21	0,06	0,53	—
Cu	920	570	480	250	670
Au	0,22	0,17	0,18	0,14	0,31
Ga	46	28	20	12	50
Ge	130	76	38	20	110
Sn	4,2	1,7	—	0,64	1,2
Sb	0,38	0,29	0,20	0,14	0,3
S	5,1·10 ⁵	2,3·10 ⁵	1,3·10 ⁵	3,1·10 ⁵	3,1·10 ⁵
Se	70	28	18	15	38
Te	6,8	3,1	1,6	0,75	4,0
Ag	0,95	0,33	0,29	0,091	0,70
Zn	1500	630	240	130	1000
Cd	2,1	1,2	0,56	0,064	3,7
Hg	16	5,3	1,4	1,1	0,38
F	3600	2500	1400	1100	1600
Cl	2000	2100	1800	41	3100
Br	21	6,2	6,1	0,49	8,5
I	1,4	0,63	0,25	0,058	0,39
Pb	2,9	1,3	0,81	0,06	1,7
Bi	0,16	0,19	—	9,1·10 ⁻⁴	0,063
In	0,22	0,10	0,043	4·10 ⁻⁴	0,14
Tl	0,18	0,13	—	3,2·10 ⁻⁴	0,089
Kr	1,1·10 ⁻⁴	6,9·10 ⁻⁵	5,9·10 ⁻⁵	2,4·10 ⁻⁶	3,7·10 ⁻⁴
Xe	1,2·10 ⁻⁴	7,3·10 ⁻⁵	4,8·10 ⁻⁵	2,6·10 ⁻⁶	5,9·10 ⁻⁴
H	5,5·10 ⁸	3·10 ⁸	4,1·10 ⁸	9·10 ⁴	—
C	8,2·10 ⁸	4,5·10 ⁸	8,6·10 ⁴	1,1·10 ⁴	5,6·10 ⁴
N	4,9·10 ⁴	2,6·10 ⁴	7,5·10 ⁸	800	—

Возраст метеоритов. Для решения проблемы генезиса метеоритов большое значение имеет определение их возраста как самостоятельно существующих тел солнечной системы. С 1950 г. возраст метеоритов определялся разными методами: аргоновым (впервые применил Э. К. Герлинг в СССР), свинцово-изотопным, рубидиево-стронциевым и гелиевым. В табл. 13 приведены сведения о возрасте некоторых метеоритов, полученные разными методами.

Если исключить значения возраста, определенные по аргону (⁴⁰Ar/⁴⁰K), то нетрудно заметить, что возрасты по ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb и ⁸⁷Sr/⁸⁷Rb совпадают в пределах 4500—4700 млн. лет. Однако наиболее высокие возрастные значения по аргону (который мог легко теряться метеори-

Возраст метеоритов по данным разных методов

Метеорит	Возраст, млн. лет		
	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$	$^{87}\text{Sr}/^{87}\text{Rb}$
<i>Хондриты</i>			
Форест-Сити	4500	4670	4700
Модок	4420	—	—
Саратов	4640	3800	—
Кунашак	4530	2000	—
Еленовка	4420	4000	—
Холбрук	4660	4400	—
Ричардтон	4700	4150	—
<i>Ахондриты</i>			
Нуэво-Ларедо	4570	3600	—
Нортон-Каунти	4500	4500	4700 ± 100
Пасамонте	—	3800	4540
<i>Железные метеориты¹</i>			
Викеру	—	4560	4500
Толука	—	4540	4600
Фор-Корнерс	—	4640	4500

¹ Данные по силикатным включениям в железных метеоритах.

том) вполне согласуются с данными других методов. Результаты сп делений возраста свыше 400 образцов метеоритов (с учетом ошибок измерений) показывают, что все они имеют приблизительно одинаковый возраст в пределах 4,5—4,6 млрд. лет.

Изотопный состав вещества метеоритов. Изотопный состав химических элементов метеоритов служит важным критерием для установления принадлежности метеорита к той или другой системе вещества. Проведенные масс-спектрометрические измерения показали, что главные элементы метеоритов имеют изотопный состав такой же, как и элементы Земли. В частности, изотопный состав С, О, Si, Cl, Fe, Ni, Со, К, Си, Ga, U метеоритов тождествен изотопному составу этих элементов земного происхождения.

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

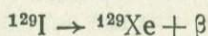
детельствуют о весьма своеобразных и интересных процессах в истории метеоритов. Наиболее резко смещения выражены у ксенона. Данные по изотопному составу ксенона некоторых метеоритов представлены в табл. 14.

Таблица 14

Изотопный состав ксенона метеоритов

Изотоп	Атмосфера Земли	Среднее для углистых хондритов	Ричардтон (хондрит)	Пасамонте (ахондрит)
^{124}Xe	0,024	He опр.	0,034	He опр.
^{126}Xe	0,022	То же	0,029	То же
^{128}Xe	0,47	0,52	0,52	0,59
^{129}Xe	6,47	6,48	8,98	6,45
^{130}Xe	1,00	1,00	1,00	1,00
^{131}Xe	5,19	5,08	5,06	5,22
^{132}Xe	6,59	6,23	6,17	6,85
^{134}Xe	2,56	2,36	2,39	3,26
^{136}Xe	2,17	2,00	1,99	2,92

Данные таблицы свидетельствуют о повышенном содержании изотопа ^{129}Xe в хондрите (что характерно и для многих других хондритов) и повышенном содержании тяжелых изотопов ^{134}Xe , ^{136}Xe в ахондритовом метеорите. Эти изотопные аномалии объясняются сейчас следующим образом. Повышенное содержание изотопа ^{129}Xe отражает присутствие на ранних этапах существования хондритов радиоактивного изотопа иода ^{129}I , который содержался в метеоритном материале в разном количестве и превратился путем β -распада



в изотоп ксенона. Период полураспада радиоактивного иода ^{129}I 17 млн. лет. К настоящему времени он полностью вымер.

По накоплению ^{129}Xe в метеоритах можно оценить время Δt , прошедшее между окончанием генезиса радиоактивных ядер и затвердеванием метеорита. На рис. 16 представлена кривая распада ^{129}I в солнечной системе. Зная A и B и период полураспада ^{129}I , можно вычислить интервал Δt . Значение B определяется по содержанию ^{129}Xe в метеорите, значение A неизвестно, но его можно теоретически найти на основании теории происхождения элементов. Интервал Δt мало чувствителен к ошибкам при оценке значения A . У изученных до настоящего времени метеоритов Δt варьирует от 90 до 250 млн. лет. Это позволяет сделать вывод, что до остывания родоначальных тел метеоритов солнечная система существовала не более 250 млн. лет, а возможно и меньше. Иначе говоря, интервал времени между образованием элементов (или окончанием процессов ядерного синтеза) и концом образования метеоритов составляет около 200 млн. лет.

Повышенное содержание изотопов ^{131}Xe , ^{132}Xe , ^{134}Xe , ^{136}Xe связано со спонтанным делением трансурановых изотопов, из которых

наибольший вклад внес распад изотопа ^{244}Pu . Изучение треков от осколочного деления в метеоритных минералах, по данным П. Флейшера, П. Прайса и Р. Уолкера (1965), показало, что их число иногда в десятки раз превышает число треков от присутствующего в минерале урана. Измерение длины треков в ахондрите Нортон-Каунти показало,

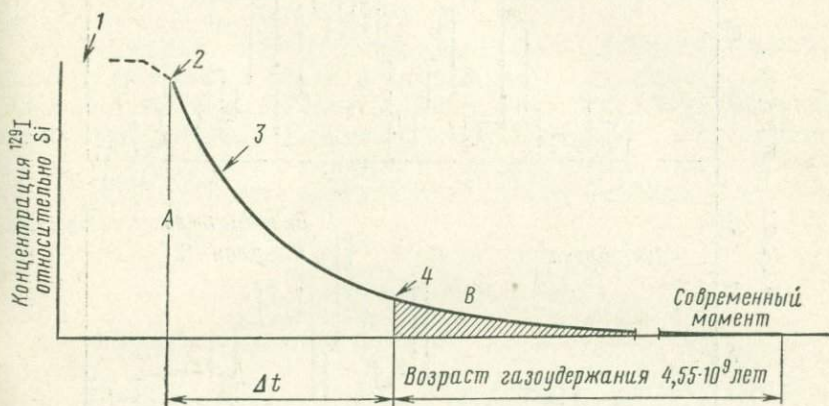


Рис. 16. Кривая распада ^{129}I в солнечной системе:

1 — новые ядра, добавляемые к межзвездному облаку, из которого впоследствии образовалась солнечная система; 2 — прекращение добавки новых ядер, в том числе ^{129}I ; 3 — образование солнечной системы: планеты разогреваются, ^{129}I распадается с образованием ^{129}Xe , который ускользает из горячих малых планет; 4 — планеты остыли, начали удерживать образующиеся радиогенные газы. Зная A и B, можно рассчитать Δt

что определенная их часть соответствует осколочному делению далеких трансурановых ядер $Z = 114$ или $Z = 126$ (рис. 17).

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

Происхождение метеоритов. По современным представлениям, метеориты — обломки крупных тел астероидального размера разного типа. По широко распространенному мнению, хондритовые метеориты возникли в области между Марсом и Юпитером, где находятся астероиды, радиусы которых 370 км и меньше.

Хондритовые метеориты произошли, по-видимому, от многих малых астероидов, не испытавших химической дифференциации. Они обладали малыми массами, поэтому давление в их центральных частях не смогло нарушить хондритовой структуры. При этом хондриты H, L, LL произошли от тел разного исходного состава (в отношении содержания железа). Резко химически различные ахондриты, мезосидериты, палласиты и железные метеориты можно рассматривать

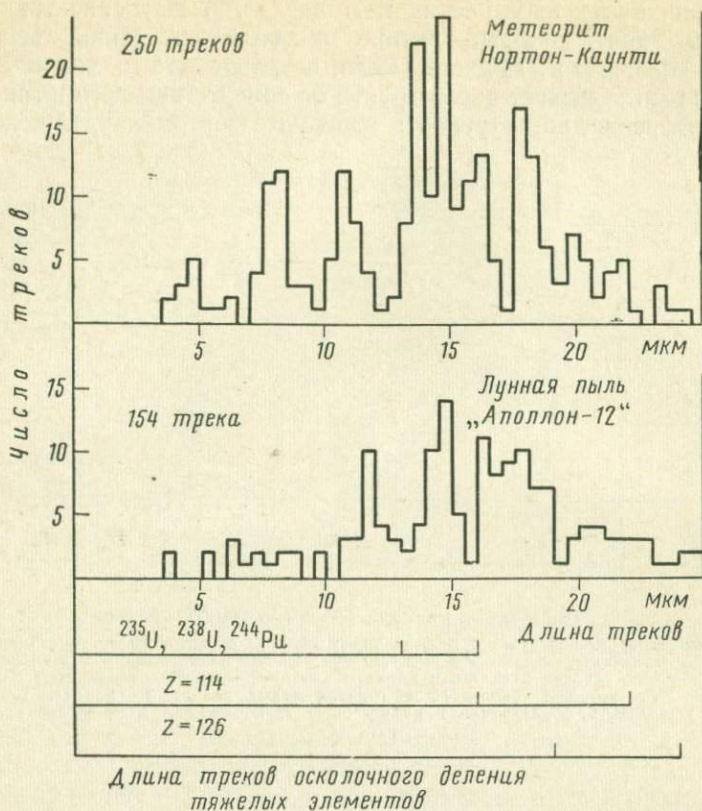


Рис. 17. Длина треков от спонтанного деления тяжелых ядер в пироксенах ахондрита Нортон-Каунти и лунном грунте

как продукты распада астероида или астероидов, испытавших химическую дифференциацию на внешнюю оболочку (говардиты, эвкриты), внутреннюю оболочку (большинство ахондритов вверху и частично мезосидериты внизу) и металлическое ядро (железные метеориты и частично палласиты).

СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПЛАНЕТ

О химическом составе планет мы знаем очень мало. На их поверхности отсутствуют условия для возбуждения атомных спектров. Планеты — тела холодные. Основные сведения об их составе мы получаем по косвенным данным.

Массы планет вычислены по законам небесной механики. Определив массы и размеры, вычислили их среднюю плотность.

Уже давно установлено, что по своим массам, плотности и составу планеты солнечной системы делятся на две резко различные группы: группу внутренних планет с повышенной средней плотностью 3,3—

5,52 г/см³ и группу внешних планет со средней плотностью 0,71 — 2 г/см³. Последние цифры указывают на значительную долю участия газовых компонентов в составе второй группы. Основные параметры планет солнечной системы, по которым можно судить об их составе, представлены в табл. 15.

Из данных таблицы видим, что маленький Меркурий имеет большую плотность, чем Марс и Венера.

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

Таблица 15

Основные свойства планет
(по обобщенным данным А. Рингвуда)

Планета	Масса	Радиус	Средняя плотность, г/см ³	Средняя плотность при давлении 10 ⁹ Па, г/см ³	Железониже-левая фаза, %
<i>Внутренние планеты</i>					
Луна	0,0123	0,273	3,33	3,33	5
Меркурий . . .	0,0543	0,3883	5,33	5,2	63
Венера	0,8136	0,9551	5,15	3,9	29
Земля	1,000	1,000	5,52	4,04	31,5
Марс	0,1069	0,528	4,00	3,7	19
<i>Малые планеты</i>					
Хондритовые астероиды .	≤ 0,00013	≤ 0,058	~3,5	3,5	—
<i>Внешние планеты</i>					
Юпитер	318,35	10,97	1,35	—	—
Сатурн	95,3	9,03	0,71	—	—
Уран	14,54	3,72	1,56	—	—
Нептун	17,2	3,38	2,47	—	—
Плутон	0,0332 ¹	0,45	2 ²	—	—

А. Рингвуд (1958) предположил, что различие в плотностях планет земной группы связано с действием окислительно-восстановительных реакций, вследствие которых различные количества железа, существовавшие в планетах, были связаны в окислах или, напротив, восстановлены.

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

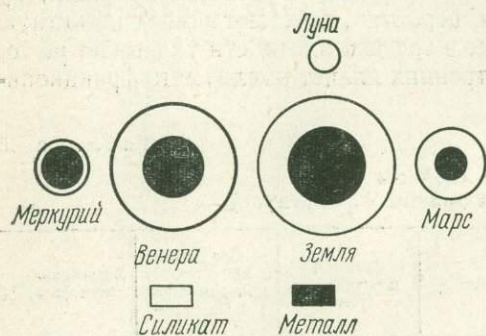


Рис. 18. Состав планет земной группы как функция соотношения силикатной и металлической фаз

0,55 у Земли и 0,4 у Марса (рис. 18). Ниже мы остановимся на краткой характеристике природы поверхности внутренних планет.

Меркурий. Это ближайшая к Солнцу с высокой плотностью планета, лишенная атмосферы. Период собственного вращения Меркурия равен периоду его обращения вокруг Солнца, поэтому планета повернута все время одним полушарием в сторону Солнца. На горячей стороне Меркурия температура достигает 625 К, а на темной (неосвещенной) поверхности, вероятно, 10—20 К. На неосвещенной поверхности большинство газов должно замерзать, а на горячей стороне молекулы их должны приобретать тепловые скорости, превышающие скорость улетучивания с поверхности. Не исключена возможность, что Меркурий имеет небольшую неустойчивую аргоновую атмосферу (продукт распада радиоактивного ^{40}K). Средняя плотность твердого тела маленького Меркурия соизмерима со средней плотностью Земли. Весьма вероятно, что в составе Меркурия больше тяжелых веществ (металлов), чем у более крупного Марса.

По данным космического корабля «Маринер-10», поверхность Меркурия густо покрыта воронками и сходна с поверхностью Луны.

Венера. По размерам и средней плотности близка к Земле. Обладает наиболее плотной и мощной атмосферой из всех внутренних планет. Атмосфера обнаружена еще М. В. Ломоносовым. Начиная с 1967 г. непосредственно исследовалась советскими межпланетными станция-

ми, а также американским космическим аппаратом «Маринер-5». Этими исследованиями окончательно установлено, что атмосфера планеты состоит почти целиком из CO_2 (93—97%). Обнаружено присутствие O_2 , N_2 , H_2O . По данным космических станций «Венера-5» и «Венера-6», содержание азота вместе с инертными газами достигает 2—5%, а количество кислорода не превышает 0,4%. По данным измерений станции «Венера-7» (1970), температура атмосферы у поверхности планеты достигает 747 ± 20 К и давление $90 \pm 15 \cdot 10^5$ Па.

Огромное количество CO_2 на Венере — результат разложения карбонатов при господствующих на поверхности температурах: ход реакции



при повышении температуры сдвигается вправо. Аналогичным образом происходит разложение и других карбонатов. Наиболее вероятный источник азота на Венере — NH_4Cl вулканического происхождения. В условиях подавляющего количества CO_2 это соединение быстро превращается в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, который легко разлагается с образованием аммиака, NH_3 при окислении быстро превращается в N_2 .

Свободный кислород на Венере образуется в результате разложения молекулы воды H_2O под действием солнечной радиации. Другой продукт разложения — водород легко теряется верхними слоями атмосферы, о чем говорит и недавно открытая водородная корона Венеры. Вследствие этого процесса происходит потеря воды, и Венера медленно высыхает. Огромное количество CO_2 в ее атмосфере создает парниковый эффект, поэтому у твердой поверхности господствуют высокие температуры, и вся вода поверхности планеты находится в виде пара. В недрах Венеры не исключено существование металлического ядра, возникшего на заре ее существования.

Земля. Это самая крупная из внутренних планет. Обладает в то же время самым крупным спутником — Луной, масса которой составляет 1/81 массы Земли. По своему составу азотно-кислородная атмосфера Земли резко отличается от атмосфер других планет. Несомненно, что она является продуктом жизни. Подавляющая часть атмосферного аргона Земли имеет радиоактивное происхождение (от ^{40}K).

Марс. Из всех внутренних планет Марс наиболее удален от Солнца и обладает самой низкой средней плотностью. На нем имеется весьма разреженная атмосфера, достаточно прозрачная для прямого наблюдения поверхности. Исследования Марса космическими аппаратами «Маринер-4, 6, 7, 8, 9» и «Марс-1, 2, 3» окончательно установили, что поверхность его покрыта многочисленными кратерами и похожа на поверхность Луны. Однако на Марсе есть обширная область Хеллас, лишенная кратеров. Крупные образования поверхности Марса трех типов: более светлые — «материковые» районы, желтые — «морские» и белоснежные — полярные шапки. Большая часть поверхности планеты имеет оранжевую окраску. По мнению И. К. Коваля (по данным оптических характеристик), это указывает на мелкозернистый характер раздробленных силикатных пород, покрытых пленкой окислов железа. К такому же заключению пришел советский астрофизик В. С. Троицкий по данным радиоастрономических исследований.

Атмосферное давление у поверхности Марса не превышает 800 Па, т. е. на два порядка меньше, чем на Земле. Основной компонент атмосферы Марса — CO_2 , количество которого, вероятно, превышает 50%, обнаружены примеси NO_2 , содержание кислорода и озона пренебрежительно малое. В атмосфере Марса присутствуют пары воды, а также аэрозоли, с которыми связаны «пыльные бури». Температура поверхности планеты изменяется в зависимости от широты и на границе полярных шапок достигает значений 140—150 К. При таких температурах и давлении около 533,29 Па углекислый газ должен вымерзнуть. Отсюда можно сделать вывод, что полярные шапки Марса состоят из замороженной углекислоты. Толщина ее слоя может достигать нескольких метров. Однако в полярных областях Марса должно вымораживаться и значительное количество водяного пара, а это может привести к образованию ледников.

Луна. В настоящее время благодаря полетам космических станций «Аполлон-11, 12, 14, 15, 16, 17», автоматических станций «Луна-16», «Луна-17» и получению многочисленных образцов лунных пород мы можем говорить совершенно определенно о химической природе, минералогии и петрографии поверхности нашего спутника, о распределении в лунных породах химических элементов и их изотопов.

Луна представляет собой твердое тело, состоящее из силикатного материала и лишенное атмосферы. Изучение гравитационного поля Луны с помощью искусственных спутников обнаружило повышенные гравитационные аномалии в районах лунных морей, указывающие на близкую к поверхности концентрацию тяжелых масс. Области подобных аномалий получили название масконов (Войткевич, 1973).

По мнению П. Кропоткина, причины образования масконов могут быть аналогичными тем, которые вызывают земные гравитационные аномалии. Так, в районах аномалий в областях Морей Дождей, Влажности, Ясности и Кризисов толщина лунной коры может быть небольшой — 10—2 км, и плотные подкорковые тяжелые массы, близкие по составу к каменным метеоритам или земным ультраосновным породам, могут подходить ближе к поверхности по сравнению с другими лунными районами горного характера.

Первые исследования лунных пород позволили выделить коренные кристаллические породы, лунные брекчии и россыпи тонкого материала, составляющего лунный грунт (реголит). Химический и минеральный состав этих типов пород очень сходный. Данные о химическом составе лунных пород из разных районов представлены в табл. 16.

Состав лунных пород, слагающих главным образом районы «морей», по главным компонентам больше всего согласуется с составом полевошпатовых ахондритов — эвкритов. Вероятным источником материала Луны могло быть вещество ахондритов, лишенное металлической фазы.

Общая распространенность химических элементов в лунных породах в убывающей степени представлена в табл. 17.

В исследованных породах Луны в повышенном (по сравнению с земной корой и наиболее близкими к лунным породам базальтами) количестве обнаружили железо, титан, цирконий, редкие земли. Они обладают общими геохимическими свойствами. Так, на Луне особенно

Состав лунных пород

Окислы	Аполлон-11, район Моря Спокойствия	Аполлон-12, район Океана Бурь	Луна-16, район Моря Изобилия	Аполлон-14, район кратера Фра-Мауро	Базальты Тихого Океана
SiO ₂	42,10	45,88	41,7	48,3	50,29
TiO ₂	7,83	2,87	3,99	1,88	3,03
Al ₂ O ₃	13,71	12,91	15,33	17,13	12,92
FeO	15,75	15,47	16,64	10,06	9,77
MgO	7,90	10,38	8,78	9,37	8,07
CaO	12,00	10,11	12,49	10,53	10,84
Na ₂ O	0,45	0,43	0,34	0,66	2,26
K ₂ O	0,14	0,22	0,10	0,57	0,46
MnO	0,21	0,22	0,21	0,13	0,14
P ₂ O ₅	0,13	0,29	0,05	0,50	0,36
Cr ₂ O ₃	0,29	0,42	0,28	0,18	—

резко выражены элементы семейства железа — Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, молибдена — Y, Zr, Nb, Mo, редких земель.

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

Лунные породы сложены из немногих минералов. Ведущими являются пироксен, плагиоклаз (с 76—95% анортитового компонента), ильменит, оливин. Лунные пироксены обнаружили широкие колебания в составе Mg, Fe и Ca. В противоположность им лунные плагиоклазы отличаются малыми вариациями в содержании Na и Ca. В лунных породах встречены разновидности кремнезема — кристобалит и тридимит, К-полевой шпат, апатит, обогащенный редкими землями, бадделейт ZrO₂, биотит, амфибол, кальцит. Встречены минералы, мало

Таблица 17

Распространенность элементов в породах Луны по порядку величины

Порядок распространения, %	Элементы
10	O, Si, Fe
1—10	Ca, Mg, Al, Ti
10 ⁻¹ —1,0	S, Na, K, Cr, Mn
10 ⁻² —10 ⁻¹	C, N, P, Cl, Sr, Y, Zr, Ba
10 ⁻³ —10 ⁻²	F, Se, V; Co, Ni, Zn, Nb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Hf
10 ⁻⁴ —10 ⁻³	Li, Be, B, Cu, Ga, Rb, Ge, Tb, Ho, Tm, Lu, Ta

известные на Земле. К ним относятся: пироксенманганит (пироксеноподобный минерал, обогащенный Mn), ферропсевдобрукит (Fe, Mg)·Ti₂O₅, хромтитанистая шпинель и транквиллитит TiZrO₄. Наличие этих минералов отражает повышенное распространение Ti, Cr, Mn, Zr в материале лунных пород.

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

В целом Луна представляет собой сферическое тело, сложенное силикатным материалом, со средней плотностью 3,34 г/см³ при плотности поверхностных пород 3,1—3,2 г/см³, незначительная разница между средней плотностью и плотностью поверхностных пород свидетельствует об относительно слабой дифференциации Луны.

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

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

Таким образом, крупные планеты солнечной системы по своему атомарному элементарному составу во многом близки к составу Солнца. Они сложены преимущественно из легких веществ — H₂, He (?), CH₄, NH₃, H₂O. Сохранность этих веществ в составе больших планет обеспечивается высокими значениями их масс, а также низкими температурами внешних краевых частей солнечной туманности, от которых они произошли.

Во внутренних планетах, возникших вблизи Солнца, температурные условия препятствовали вхождению легких веществ в их состав. Но и при современных условиях планеты земной группы легко теряют водород и гелий.

Солнце — газовый шар раскаленного вещества. Вещество его видимых частей находится в благоприятных условиях для изучения химического состава с помощью спектрального анализа. Вследствие этого химический состав верхней оболочки Солнца изучен лучше, чем состав планет. В спектре Солнца обнаружено свыше двух десятков тысяч линий, которые не все еще полностью идентифицированы с линиями известных элементов.

В настоящее время мы рассматриваем Солнце как раскаленную газовую сферу, видимый диаметр которой равен 1 391 000 км. Масса Солнца равна $1,983 \cdot 10^{33}$ г, что соответствует 333 434 земных масс. Средняя плотность $d = 1,41$ г/см³. Температура поверхности 6000 К. Каждую минуту Солнце теряет 240 млн. т. своей массы путем лучеиспускания. Каждый квадратный сантиметр солнечной поверхности излучает 375 859,48 Дж в минуту. Элементарные расчеты показали, что никакие процессы горения или сжатия не в состоянии обусловить столь мощное лучеиспускание Солнца. По величине вырабатываемой им энергии можно заключить, что только атомно-ядерные превращения способны служить реальным источником энергии Солнца.

Видимая поверхность Солнца составляет фотосферу — границу газового солнечного шара, выше которого располагаются различные слои солнечной атмосферы. Фотосфера дает непрерывный спектр. На поверхности Солнца наблюдаются пятна до 90 000 км в диаметре, имеющие температуру ниже фотосферы (4000—4800 К). Овальные образования с повышенной по сравнению с фотосферой яркостью называются *гранулами*. Температура их на 100—200 К выше фотосферы. Волокнистые, светлые, более яркие, чем сфера, образования, часто окаймляющие пятна и иногда образующие сплошные поля, называются *факелами*. Все эти образования — внешние признаки деятельности Солнца. Разные части солнечной поверхности вращаются с разной скоростью, иначе Солнце в целом вращается не как твердое тело. На экваторе полный оборот происходит за 25 сут., у полюса за 35 сут.

Атмосфера Солнца менее яркая (на 16%), чем средняя часть фотосферы. Она вызывает видимое потемнение солнечного диска по краям. Атмосферу Солнца условно разделяют на три слоя: обращющийся слой, хромосферу и корону. Между ними нет резких границ.

Обращающийся слой относительно маломощный (500 км), состоит из раскаленных газов многих химических элементов, которые определяют появление в солнечном спектре темных линий поглощения. Температура обращаемого слоя 4400 К.

Хромосфера — слой, располагающийся над обращаемым до 15 000 км, ярко-красного цвета. Из хромосферы вверх выбрасываются до высоты 1 000 000 км мощные фонтаны газа — солнечные протуберанцы самой разнообразной формы. Относительно спокойные облакообразные протуберанцы состоят из H, He, Ca⁺. Кроме того, они содержат пары металлов.

Корона представляет собой ажурную оболочку Солнца, располагающуюся выше хромосферы. Простирается на далекое расстояние поряд-

ка нескольких солнечных радиусов. Корона имеет вид радиально расходящегося сияния желтовато-серебряного цвета. Она состоит из чрезвычайно разреженных газов и свободных электронов. В ее спектре обнаружены некоторые яркие линии, ранее приписываемые загадочному элементу «коронию». Сейчас доказано, что они принадлежат многократно ионизированным (от 9 до 15 раз) атомам Fe, Ni, Ca.

Учитывая высокую температуру Солнца, можно полагать, что его вещество сильно перемешано, поэтому контраст между химическим составом его атмосферы и центральных частей не должен быть особенно резким.

Можно допустить, что атомарный состав солнечной атмосферы в основном отражает средний состав Солнца в целом.

На Солнце обнаружено 66 химических элементов. Мы вправе ожидать, что в нем присутствуют и другие элементы таблицы Д. Менделеева, но они находятся в столь малых количествах, что спектральный анализ еще не мог их обнаружить.

Количественный анализ соотношений элементов на Солнце встречает большие трудности. Атомные спектры для различных элементов зависят от температуры возбуждения. Поэтому относительная интенсивность линий далеко не всегда будет соответствовать повышенному количеству элемента. Химический анализ атмосферы Солнца производился многими крупными астрофизиками. Но, несмотря на проведенную очень большую работу, в настоящее время мы располагаем более или менее достоверными данными о количественном содержании только немногих элементов. Ниже приводится (табл. 18) атомарный состав элементов Солнца.

Значения содержания в таблице выражены в числах атомов на 10^6 атомов кремния, выбранного за основу, так как кремний — один из наименее летучих элементов.

Данные табл. 18 свидетельствуют о резком преобладании двух элементов — водорода и гелия. Химически солнечная атмосфера представляет собой водородно-гелиевую массу вещества, слабо разбавленную примесью других элементов. В преобладании водорода и гелия на Солнце мы усматриваем главное различие его состава с составом планет, метеоритов, земной коры. Если исключить водород и гелий, то остальные элементы обнаруживают характер распространения, аналогичный распространению в земной коре; элемент, имеющий повышенный кларк на Солнце, в земной коре и метеоритах также значительно распространен.

Многочисленные теоретические работы астрофизиков по внутреннему строению Солнца и звезд дали возможность произвести приближенный расчет химического — атомарного состава всей массы Солнца, исходя из данных о его температуре, светимости и массы. Советским астрофизиком А. Б. Северным рассчитано соотношение главных элементов Солнца. По его данным, Солнце содержит 38% водорода, 59% гелия и 2,6% всех остальных элементов, вместе взятых. Близкие к этому величины были получены также М. Шварцшильдом. Таким образом, общий характер химического состава Солнца не меняет нашего основного вывода, основанного на данных по составу его атмосферы;

Таблица 18

Распространенность элементов по отношению к Si = 10⁶

Z	Элемент	По Г. Зюссу и Г. Юри, 1956	По А. Камерону, 1963	По А. Камерону, 1967	По Г. Голсу, 1969
1	H	4 · 10 ¹⁰	3,2 · 10 ¹⁰	2,6 · 10 ¹⁰	4,8 · 10 ¹⁰
2	He	3,08 · 10 ¹⁰	5 · 10 ⁹	2,1 · 10 ⁹	3,9 · 10 ⁹
3	Li	100	38	45	16
4	Be	20	7	0,69	0,81
5	B	24	6	6,2	6,2
6	C	3,5 · 10 ⁶	1,66 · 10 ⁷	1,35 · 10 ⁷	1,7 · 10 ⁷
7	N	6,6 · 10 ⁶	3,0 · 10 ⁶	2,44 · 10 ⁶	4,6 · 10 ⁶
8	O	2,15 · 10 ⁷	2,9 · 10 ⁷	2,36 · 10 ⁷	4,4 · 10 ⁷
9	F	1600	10 ⁴	3630	2500
10	Ne	8,6 · 10 ⁶	1,7 · 10 ⁷	2,36 · 10 ⁶	4,4 · 10 ⁶
11	Na	4,38 · 10 ⁴	4,18 · 10 ⁴	6,32 · 10 ⁴	3,5 · 10 ⁴
12	Mg	9,12 · 10 ⁵	1,046 · 10 ⁶	1,05 · 10 ⁶	1,04 · 10 ⁶
13	Al	9,48 · 10 ⁴	8,93 · 10 ⁴	8,51 · 10 ⁴	8,4 · 10 ⁴
14	Si	1 · 10 ⁶	1 · 10 ⁶	1 · 10 ⁶	1 · 10 ⁶
15	P	1 · 10 ⁴	9320	1,27 · 10 ⁴	8100
16	S	3,75 · 10 ⁵	6,0 · 10 ⁵	5,06 · 10 ⁵	8 · 10 ⁵
17	Cl	8850	1836	1970	2100
18	Ar	1,4 · 10 ⁵	2,4 · 10 ⁵	2,28 · 10 ⁵	3,4 · 10 ⁵
19	K	3160	2970	3240	2100
20	Ca	4,9 · 10 ⁴	7,28 · 10 ⁴	7,36 · 10 ⁴	7,2 · 10 ⁴
21	Sc	28	29	33	35
22	Ti	2240	3140	2300	2400
23	V	220	590	900	590
24	Cr	7800	1,2 · 10 ⁴	1,24 · 10 ⁴	1,24 · 10 ⁴
25	Mn	6850	6320	8800	6200
26	Fe	6 · 10 ⁵	8,42 · 10 ⁵	8,9 · 10 ⁵	2,5 · 10 ⁵
27	Co	1800	2290	2300	1900
28	Ni	2,74 · 10 ⁴	4,44 · 10 ⁴	4,57 · 10 ⁴	4,5 · 10 ⁴
29	Cu	212	861	919	420
30	Zn	486	930	1500	630
31	Ga	11,4	39	45,5	28
32	Ge	50,4	134	126	76
33	As	4,0	4,4	7,2	3,8
34	Se	67,6	18,8	70,1	27
35	Br	13,4	3,95	20,6	5,4
36	Kr	51,3	20	64,4	25
37	Rb	6,5	5,0	5,95	4,1
38	Sr	18,9	21	58,4	25
39	Y	8,9	3,6	4,6	4,7
40	Zr	54,5	23	30	23
41	Nb	1,00	0,81	1,15	0,90
42	Mo	2,42	2,42	2,52	2,5
44	Ru	1,49	1,58	1,6	1,83
45	Rh	0,214	0,26	0,33	0,33
46	Pd	0,675	1,00	1,5	1,33
47	Ag	0,26	0,26	0,5	0,33
48	Cd	0,89	0,89	2,12	1,2
49	In	0,11	0,11	0,217	0,10
50	Sn	1,33	1,33	4,22	1,7
51	Sb	0,246	0,15	0,381	0,20
52	Te	4,67	3,0	6,76	3,1
53	I	0,80	0,46	1,41	0,41

Z	Элемент	По Г. Зюссу и Г. Юри, 1956	По А. Каме- рону, 1963	По А. Каме- рону, 1967	По Г. Голсу, 1969
54	Xe	4,0	3,15	7,10	3,0
55	Cs	0,456	0,25	0,367	0,21
56	Ba	3,66	4,0	4,7	5,0
57	La	2,00	4,0	4,7	0,47
58	Ce	2,26	1,08	1,17	1,38
59	Pr	0,40	0,16	0,17	0,19
60	Nd	1,44	0,69	0,77	0,88
61	Sm	0,664	0,24	0,23	0,28
63	Eu	0,187	0,083	0,091	0,10
64	Gd	0,684	0,33	0,34	0,43
65	Tb	0,0956	0,054	0,052	0,061
66	Dy	0,556	0,33	0,36	0,45
67	Ho	0,118	0,076	0,09	0,093
68	Er	0,316	0,21	0,22	0,28
69	Tm	0,0318	0,032	0,035	0,041
70	Yb	0,220	0,18	0,21	0,22
71	Lu	0,050	0,031	0,035	0,036
72	Hf	0,438	0,16	0,16	0,31
73	Ta	0,065	0,021	0,022	0,019
74	W	0,49	0,11	0,16	0,16
75	Re	0,135	0,054	0,055	0,059
76	Os	1,00	0,73	0,71	0,86
77	Ir	0,821	0,50	0,43	0,96
78	Pt	1,625	1,157	1,13	1,4
79	Au	0,145	0,13	0,20	0,18
80	Hg	0,284	0,27	0,75	0,60
81	Tl	0,108	0,11	0,182	0,13
82	Pb	0,47	2,2	2,90	1,3
83	Bi	0,144	0,14	0,164	0,19
90	Th	—	0,069	0,034	0,04
92	U	—	0,042	0,0234	0,01

Солнце представляет собой водородно-гелиевую газовую массу вещества с небольшой примесью остальных элементов.

Большая часть атомов Солнца ввиду высоких температур находится в сильно ионизированном состоянии. По направлению к центру температура возрастает, и на основании газовых законов нетрудно рассчитать, что она достигает порядка десятков миллионов градусов. В этих условиях атомы почти полностью лишаются своих электронов, вещество состоит из смеси голых атомных ядер и электронов. При высоких температурах ядра и электроны приобретают настолько большие тепловые скорости, что между ними возникают ядерные реакции, носящие название *термоядерных*. Однако необходимую скорость для ядерных реакций приобретает только некоторая часть легких ядер. Г. Бете вывел формулу, выражающую зависимость между числом ядерных реакций в раскаленном газе и распределением тепловых скоростей реагирующих частиц. С помощью этой формулы им была вычислена температу-

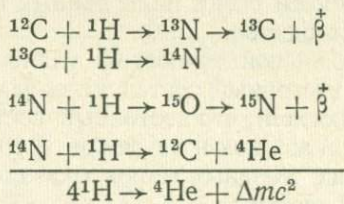
ра, необходимая для осуществления ядерных реакций. При этом он допускал, что плотность внутри Солнца достигает 80 г/см^3 , а содержание водорода (протонов) 35%. В табл. 19 приведены температуры, рассчитанные Г. Бете, необходимые для того, чтобы соответствующая ядерная реакция дала наблюдаемый для Солнца выход энергии. Если допустить, что Солнце находится в равновесном состоянии, т. е. давление верхних оболочек уравнивается внутренним давлением газообразной смеси ядер и электронов, то можно вычислить температуру внутри Солнца, зная его массу, размеры и температуру поверхности. Соответствующие расчеты, выполненные рядом авторов, показывают, что в центральной части Солнца температура $20\,000\,000 \text{ К}$. Этого вполне достаточно для возникновения ядерных реакций, указанных в табл. 19.

Таблица 19

Зависимость ядерных реакций от температуры

Реакция	Температура, К	Реакция	Температура, К
$^2\text{H} + ^1\text{H} \rightarrow ^3\text{He} + \gamma$	360 000	$^{10}\text{Be} + ^1\text{H} \rightarrow ^{11}\text{C} + \gamma$	5 200 000
$^4\text{H} + ^1\text{H} \rightarrow ^5\text{Li} + \gamma$	2 100 000	$^{11}\text{Be} + ^1\text{H} \rightarrow ^3\text{He}$	5 500 000
$^7\text{Li} + ^1\text{H} \rightarrow 2^4\text{He}$	2 200 000	$^{12}\text{C} + ^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{N} + \gamma$	15 500 000
$^9\text{Be} + ^1\text{H} \rightarrow ^6\text{Li} + ^4\text{He}$	3 300 000	$^{14}\text{N} + ^1\text{H} \rightarrow ^{15}\text{O} + \gamma$	18 300 000

Поскольку на Солнце в настоящее время Li, Be, B очень мало, чтобы обеспечить наблюдаемый выход энергии, то естественно допустить термоядерные реакции между протонами, а также между протонами, с одной стороны, и углеродом и азотом — с другой. В недрах Солнца, по всей вероятности, происходят термоядерные реакции азотно-углеродного цикла, предложенного Г. Бете. Они могут быть представлены в следующем виде:



Очевидно, что при завершении цикла указанных реакций из четырех протонов образуется ядро гелия и выделяется энергия, равная дефекту массы ядра гелия. Ядра углерода и азота играют вспомогательную роль и являются своеобразными катализаторами. Реакции указанного типа пока наиболее удовлетворительно объясняют выделение энергии Солнцем и звездами главной последовательности.

В связи с высокими температурами на поверхности Солнца химические соединения элементов неустойчивы и большая часть атомов нахо-

дится в диссоциированном состоянии. Однако незначительное количество молекул некоторых редких соединений на Солнце все же удалось обнаружить. Они представлены молекулами элементов, гидридами, закисями, фторидами и нитридами:

Молекулы элементов	Гидриды	Окиси	Фториды	Нитриды
O ₂	OH	AlO	MgF	CN
C ₂	CH	MgO	SrF	
	NH	TiO		
	SH	ScO		
	MgH	YO		
	CaH	ZrO		
	BH			

Приведенные химические соединения свидетельствуют о необычайно узких границах химических явлений на Солнце.

Отметив наиболее важные данные о строении и составе Солнца, в заключение мы можем сделать следующие выводы:

1. На Солнце наиболее распространены элементы начала периодической системы, практически до $Z = 28$.

2. Если исключить газы (H, He, N), то в составе Солнца будут преобладать O, Mg, Si, S, Fe, C, Ca, Ni, Na, т. е. те же элементы, которые преобладают в метеоритах и земной коре.

3. Из легких элементов начала периодической системы на Солнце отмечается особенно резкий недостаток Li, Be, B. Эти элементы имеют пониженные кларки также в земной коре.

4. Высокие температуры в недрах Солнца способствуют возбуждению термоядерных реакций, из которых наиболее вероятной является процесс азотно-углеродного цикла.

5. В атмосфере Солнца при высоких температурах преобладают свободные атомы и ионы. Наличие молекул крайне мало и вообще химические процессы на Солнце весьма ограничены.

Изотопный состав некоторых элементов Солнца в общем близок к изотопному составу элементов земного и лунного происхождения. Сейчас мы еще пока имеем очень мало данных об изотопном составе элементов солнечного вещества.

Для Солнца с небольшой точностью удалось по молекулярным спектрам определить изотопный состав углерода (¹²C : ¹³C). Результаты исследований показали, что изотопный состав солнечного углерода практически такой же, как и на Земле. В то же время изотопный состав углерода других звездных миров оказался отличным от углерода нашей солнечной системы.

Особый интерес представляет изучение изотопных соотношений в материале солнечного ветра, который накопился в течение веков в веществе лунного грунта. Лунный грунт оказался обогащенным инертными газами у самой поверхности. Эти газы можно рассматривать непосредственно как часть солнечного вещества, так как более глубокие горизонты лунного грунта резко обеднены инертными газами. В табл. 20 представлены последние данные по изотопным соотношениям наиболее типичных инертных газов в солнечном ветре, углистом метеорите (наиболее богатом газами по сравнению с другими метеори-

Сравнение изотопных отношений инертных газов разных источников

Источник	Аргон	Криптон						Ксенон						
	$\frac{^{36}\text{Ar}}{^{38}\text{Ar}}$	^{78}Kr	^{80}Kr	^{82}Kr	^{83}Kr	^{84}Kr	^{86}Kr	^{128}Xe	^{129}Xe	^{130}Xe	^{131}Xe	^{132}Xe	^{134}Xe	^{136}Xe
Солнечный ветер (из лунной почвы)	5,3	0,02	0,129	0,66	0,657	3,25	1,00	0,50	6,37	1,00	4,99	6,06	2,25	1,83
Углистый хондрит (Меррей)	—	—	0,127	0,65	0,651	3,23	1,00	0,50	6,44	1,00	5,05	6,16	2,34	1,97
Атмосфера Земли ¹	5,2	0,02	0,129	0,66	0,660	3,27	1,00	0,47	6,50	1,00	5,22	6,61	2,57	2,18

¹ Атмосфера Земли несколько обогащена тяжелыми изотопами ксенона 131 - ^{136}Xe — продуктами спонтанного осколочного деления тяжелых ядер типа урана и трансурановых элементов.

тами, где пропорция солнечного вещества унаследована в момент образования) и в атмосфере Земли.

Из данных таблицы следует, что изотопный состав инертных газов вещества Солнца, метеоритов и Земли, по существу, одинаков в пределах ошибок эксперимента. Это свидетельствует о глубоком генетическом единстве всех тел солнечной системы. Они возникли из общего вещества после завершения процессов ядерного синтеза.

ЗВЕЗДЫ И ГАЗОВЫЕ ТУМАННОСТИ

Звезды представляют собой скопления вещества в виде сфер разной величины, находящихся в условиях высоких температур. Температура их поверхности находится в интервале значений 100 000—1600 К. Солнце представляет собой обыкновенную звезду, ближе всего расположенную к нашей планете. В пределах нашей Галактики звезды встречаются одиночные и двойные. В ближайшем (прилегающем) к солнечной системе пространстве $\frac{1}{3}$ всех звезд двойные.

Размеры звезд колеблются в исключительно широких пределах. Диаметры самых крупных звезд в сотни тысяч раз больше диаметров самых малых звезд. Диаметр Бетельгейзе в 360 раз больше диаметра Солнца, α -Геркулеса имеет диаметр в 800 раз больше солнечного, т. е. в обоих случаях размеры диаметров выходят за пределы диаметра орбиты Земли. Массы, установленные для двойных звезд, колеблются в более узких пределах. Массивные звезды обычно в 20 раз превышают массу Солнца, нижним пределом массы звезды считается масса $\frac{1}{20}$ массы Солнца. Ниже этой массы идут холодные планетные тела или невидимые темные космические массы, природа которых еще неясна (темные карлики). Плотность звезд от $3,9 \times 10^7$ до $6 \cdot 10^{-7}$ г/см³. Таким образом, минимальная плотность отличается от максимальной в 10^{15} раз!

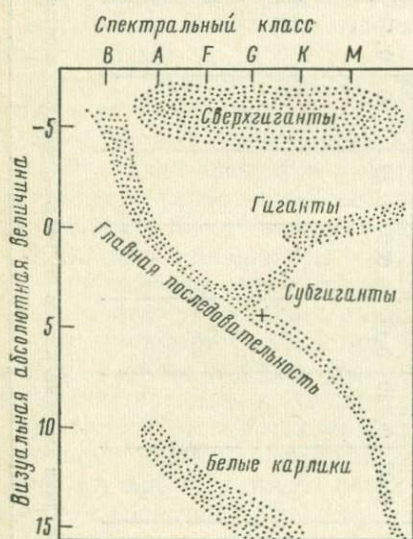


Рис. 19. Диаграмма Герцшпрунга—Рассела

На рис. 19 приведена диаграмма Герцшпрунга—Рассела, показывающая зависимость визуальной абсолютной величины звезды от спектра-светимости. Огромные звезды с низкой плотностью и большим диаметром относятся к типу гигантов. Звезды малого размера с высокой плотностью относятся к типу карликов. Звезды промежуточного типа составляют главную последовательность. К ней относится большинство видимых звезд. Цвета звезд зависят от температуры и колеб-

лются от голубовато-белого для наиболее горячих до пурпурно-красного для холодных. Спектры звезд также зависят от температуры. Наличие тех или других линий поглощения в звездных спектрах связано со степенью возбуждения и ионизации звездных атомов. Все изученные звезды разделяются на спектральные классы, между которыми нет резких переходов. Наиболее принятой является гарвардская классификация, согласно которой выделяются следующие классы с соответствующим буквенным обозначением.

Голубовато-белый	Белый	Белый	Желтоватый	Желтый	Оранжевый	Красный
<i>O</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>K</i>	<i>M</i>
100 000	—25 000°	20 000°	10 000°	7500°	6000°	4500°
						3000°

Между звездами различных спектральных классов, несомненно, существует тесная связь. Главная последовательность образует единый непрерывный ряд переходов звезд разных спектральных классов. Отклоняются от этого ряда белые карлики и красные гиганты.

По данным современной астрофизики, эволюция звезд происходит в сторону уменьшения их масс главным образом за счет корпускулярного излучения. Более горячие звезды *O*, *B*, *A* в то же время наиболее массивные и молодые. Звезды этих спектральных классов составляют молодые звездные ассоциации, открытые В. Амбарцумяном. Кроме главных спектральных классов, различают еще боковые классы, *N*, *R*, *S*. Они представлены холодными звездами с низкой светимостью.

Главные особенности звезд различных классов заключаются в следующем.

Класс — O. Наиболее горячие звезды. Преобладают линии H и He, а также многократно ионизированных Si, C, N, O. Среди звезд этого класса встречаются разновидности с яркими линиями излучения в спектре, что свидетельствует об интенсивной потере вещества. Такие звезды называют звездами типа Вольфа—Райе. У них наиболее высокая температура поверхности, достигающая 100 000 К.

Класс — B. Гелиевые звезды с интенсивными линиями гелия. Сильно ионизированные C, N, O, Mg, Si, S, Ca. В наиболее холодных подклассах появляются линии металлов. Примером может быть ϵ -Ориона.

Класс — A. Водородные звезды. Линии водорода весьма интенсивны. С уменьшением температуры в пределах класса усиливаются линии кальция. К звездам этого класса относится Сириус.

Класс — F. Кальциевые звезды. Интенсивные линии кальция. Линии водорода ослабевают. Появляются линии ионизированных Fe и Ti. Обнаружены углеводороды по молекулярным полосам поглощения. К звездам этого класса относится Процион в созвездии Малого Пса.

Класс — G. Линии кальция продолжают оставаться интенсивными. Линии железа усиливаются. Появляются многочисленные линии металлов. Свыше десятка химических соединений. К этому классу относится Солнце.

Класс — K. Линии металлов становятся все более интенсивными. Увеличивается интенсивность полосы поглощения окиси титана TiO и других молекулярных соединений. Примером может быть Арктур.

Класс — *M*. Холодные звезды. Преобладает полоса поглощения окиси титана TiO и других молекулярных соединений. Заметны линии металлов. *K* звездам этого класса относится Бетельгейзе созвездия Ориона.

Анализируя спектры различных звезд, нетрудно прийти к заключению, что они имеют разный химический состав. Однако это не соответствует действительности. Исследования индусского физика М. Сага показали, что основная причина различия звездных спектров связана не с различием состава, а с условиями возбуждения спектра, которые в первую очередь определяются температурой. При высоких температурах атомы большинства элементов ионизированы и в спектрах мы встречаем лишь линии наиболее трудно возбудимых атомов гелия и водорода. По мере понижения температур усиливаются линии металлов, а линии гелия и водорода уменьшаются. В целом состав звезд довольно однообразный. Он близок к составу Солнца, хотя встречаются также отклонения. Большинство звезд представляет собой грандиозные скопления водорода и гелия при второстепенной роли остальных химических элементов. Соотношение водорода и гелия меняется в зависимости от возраста звезд, поскольку водород — основной «горючий» материал у звезд главной последовательности.

Выделяют еще два ряда спектров звезд *N* и *S*. В атмосферах звезд класса *N* отмечается повышенное количество Ti , Cr , Fe , Co , Ni , V , Na , причем $Na > K$. Спектральный класс *S* отличается присутствием Na , Sr , Ba , Zr , Ti и отсутствием Co и Ni . В обоих типах звезд присутствуют молекулярные соединения.

Несмотря на общую близость химического состава звезд, все же имеются реальные различия в составе звезд «холодных» спектральных классов *M*, *N*, *R*, *S*, а также среди наиболее горячих звезд типа Вольфа—Райе. Намечены также различия большого масштаба среди разных населений звезд нашей Галактики. Сейчас все более утверждается мнение, что атомарный состав звезд — результат ядерной эволюции их вещества в ходе образования и развития самих звезд.

Большой интерес представляют так называемые новые звезды, испытывающие наиболее бурные изменения в течение своей жизни. Спектры новых звезд довольно разнообразны и относятся к разным спектральным классам. Но наиболее часто вспышки новых звезд связаны со звездами класса *O*.

Газовые туманности состоят из сильно разреженных газов, которые по последним данным являются продуктами извержения звездной материи в пространство. Наиболее мощный источник их — взрывы новых и сверхновых звезд, которые периодически сбрасывают свои оболочки, а также звезды типа Вольфа—Райе. Главная особенность атомарного состава газовых туманностей — это резкое преобладание водорода над другими химическими элементами. По Б. А. Воронцову-Вельяминову, содержание H , He , и O в газовых туманностях относится как $1000 : 10 : 0,01$, по Д. Менцелу и Л. Аллеру — $1000 : 100 : 0,12$. Состав различных туманностей несколько отличается друг от друга. Средний атомарный состав туманностей представлен в табл. 21.

Средний состав туманностей

Z	Элемент	Относительное содержание	Z	Элемент	Относительное содержание
1	H	1 000	9	F	0,0001
2	He	100	10	Ne	0,01
6	C	0,6	16	S	0,036
7	N	0,2	17	Cl	0,02
8	O	0,25	18	Ar	0,0015

Данные таблицы показывают, что много общего между составом звездных атмосфер и газовых туманностей. Различие заключается лишь в обилии водорода и гелия и скудности металлов, которые трудно обнаруживаются в туманностях. Обилие легких газов вполне понятно, так как звезды в первую очередь рассеивают легкие элементы. Легчайший водород теряется в виде протонной радиации и поэтому доминирует в составе туманностей и рассеянного межзвездного вещества.

Суммируя данные по распространенности химических элементов в солнечной системе, мы можем составить график распространения главных химических элементов (рис. 20)

КОСМИЧЕСКИЕ ЛУЧИ

Космические лучи представляют собой поток атомных ядер очень высокой энергии, состоящий в основном из протонов. Они попадают на Землю из мирового пространства и образуют в земной атмосфере вторичное излучение, в котором встречаются все известные элементарные частицы. По своей проникающей способности космические лучи превосходят все другие виды излучений.

Исследования космических лучей в верхних слоях земной атмосферы с помощью ионизационных камер, счетчиков и ядерных эмуль-

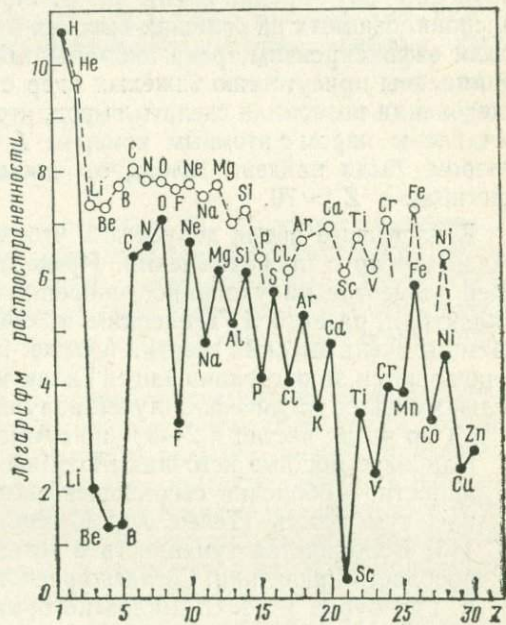


Рис. 20. Относительная распространенность элементов в космических лучах (пунктирная линия) и в солнечной системе (сплошная линия). Графики нормированы по точке, соответствующей распространенности водорода

сий позволили установить, что свыше 90% первоначальных космических частиц сложено протонами с энергией порядка 10^{13} электрон-вольт на нуклон, а остальные — α -частицами и ядрами более тяжелых элементов. Сравнение относительной распространенности элементов в космических лучах и в солнечной системе см. на рис. 20. Данные рисунка свидетельствуют о том, что состав первичных космических лучей, несмотря на общее сходство, несколько отличается от состава тел солнечной системы и известных звезд. Поток первичных космических частиц относительно беден водородом и гелием, в нем преобладают более тяжелые элементы. Особенно резко это выражено в области легких ядер — Li, Be, B, где различие достигает нескольких порядков.

По сообщению выдающегося исследователя космических лучей С. Пауэлла, сделанному им в 1968 г. в Академии наук СССР после вручения ему премии имени М. В. Ломоносова, в фотоэмульсиях, экспонированных на больших высотах в течение длительного времени, были зафиксированы треки аномально большой ширины. Они были приписаны присутствию тяжелых ядер с $Z = 110$. Более поздние исследования позволили сделать вывод, что подобные треки могли быть оставлены ядром с атомным номером $Z = 106$. В дальнейшем В. Фаулером были найдены следы от космических лучей, отвечающих частицам с $Z > 70$.

В настоящее время допускают, что космические лучи в основном галактического происхождения. Представление о них, как о потоке ядер элементов индукционно ускоренных в электромагнитных полях Галактики, развито Я. Терлецким и Э. Ферми. Однако возможно, что частицы очень высоких энергий (свыше 10^{17} электрон-вольт на нуклон) зарождаются за пределами нашей Галактики. Некоторую долю относительно мягких космических лучей излучает Солнце. Она не превышает 5% по числу частиц и 2—3% по суммарной энергии.

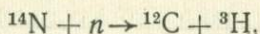
Наиболее мощные источники космических лучей — галактические туманности — оболочки сверхновых звезд. К ним относятся: Крабовидная туманность (Телец А), Кассиопея А, оболочка сверхновой IC 443, Волокнистая туманность в созвездии Лебедя и Центральная радиообласть Галактики. Согласно расчетам советских исследователей В. Л. Гинзбурга и И. С. Шкловского, наблюдаемые вспышки сверхновых (одна в 100 лет) и новых (100 в год) звезд могут поддерживать количество частиц космического излучения в нашей Галактике на наблюдаемом в настоящее время уровне.

Вторичное космическое излучение, которое является результатом взаимодействия первичных космических лучей с веществом атмосферы, достигает максимальной интенсивности примерно на высоте 22 км от поверхности Земли. Первичные протоны выбивают из атомных ядер среды заряженные и нейтральные частицы — протоны, нейтроны, α -частицы, дейтроны, а также позитроны, мезоны, которые впервые были открыты в космических лучах. Энергия отдельных космических частиц настолько велика, что они могут вызвать полное расщепление атомных ядер на составные нуклоны. Впервые это явление было обнаружено в СССР А. П. Ждановым для брома и серебра.

Однако плотность потока космических частиц у поверхности Земли крайне невелика. Практически они полностью поглощаются в атмосфере, хотя следы действия космических лучей обнаруживаются на глубине 1000 м под поверхностью моря. Поток космических лучей за пределами атмосферы равен примерно 10 частицам на 1 см^2 в 1 мин.

Значение космических лучей в геохимии заключается в том, что они производят в атмосфере Земли вторичные радиоактивные изотопы, которые включаются в общий круговорот химических элементов в биосфере и могут служить тонкими индикаторами этого круговорота, включая оценку возраста почв, органических остатков, молодых океанических осадков и скорости их накопления.

В результате взаимодействия первичных протонов космических лучей с веществом атмосферы появляются также космические нейтроны. Они вызывают наиболее важные в количественном отношении ядерные реакции, приводящие к образованию радиоактивных изотопов ^3H , ^{10}Be , ^{14}C , ^{22}Na , ^{26}Al , ^{32}Si , ^{36}Cl , ^{39}Ar . Космические нейтроны в первую очередь преобразуют атомные ядра азота, наиболее обильного газа атмосферы:



Возникают радиоактивные изотопы ^{14}C и ^3H . Вместе с другими стабильными изотопами этих же элементов они вступают в круговорот, попадают в состав тканей растений, затем животных. После гибели организмов ^{14}C убывает с определенной скоростью. Это используется для датировки возраста углеродистых остатков — древесины, торфа, ископаемых костей, почвы.

Метеориты непосредственно подвергаются воздействию первичной компоненты космических лучей, поэтому в них образуются довольно многочисленные изотопы в результате реакций между протонами и веществом метеоритов. В железных метеоритах появляются изотопы с $A < 56$. Однако эти изотопы возникают в малых количествах и обилие первичных изотопов того же характера маскирует их содержание. И только у самых редких элементов метеоритов наблюдаются добавки космогенных изотопов. В данном случае имеет место изменение изотопного состава гелия, неона и аргона. Гелий железных метеоритов имеет отношение $^3\text{H}/^4\text{He} = 0,18 \div 0,32$, т. е. на 5—6 порядков выше, чем в атмосфере Земли, где это же отношение равно приблизительно 10^{-5} . Аналогичная ситуация наблюдается на поверхности лунного грунта, который полностью открыт для прямого воздействия первичных космических лучей.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОСМИЧЕСКОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

На основании космохимических данных, рассмотренных нами выше, можно представить себе общую картину распространения элементов в Галактике. На рис. 21 показана распространенность элементов в зависимости от Z . На рис. 22 представлен график космической

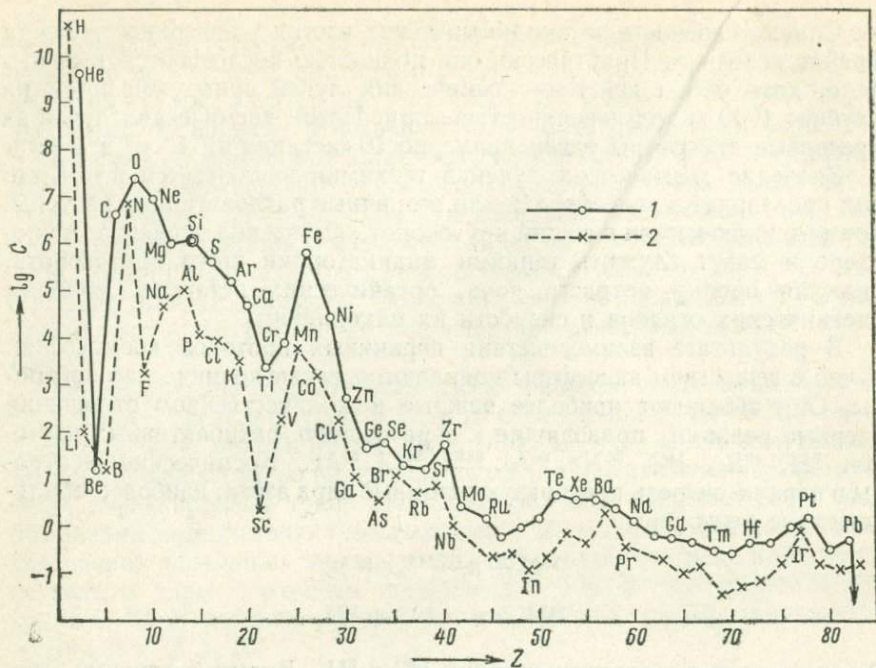


Рис. 21. Распространенность элементов (C) в зависимости от порядкового номера Z (по А. Полянскому, 1961):

1 — четные 2 — нечетные

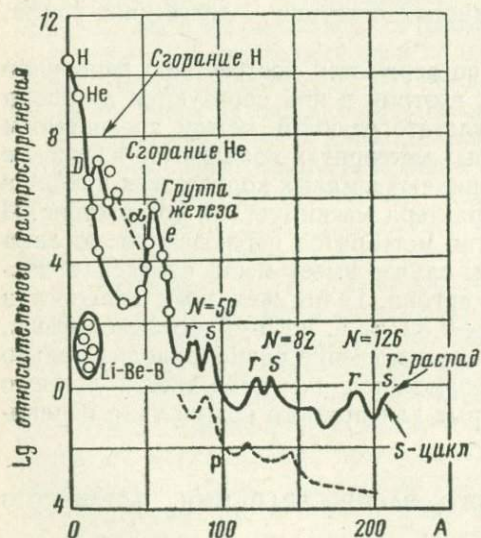


Рис. 22. Космическая распространенность изотопов (ядерных видов) как функция массового числа А (по Бербидж и др., 1957)

распространенности атомов в зависимости от массового числа А. График отражает распространенность ядерных видов. При его составлении исходили из предположения, что изотопный состав элементов во всех космических телах одинаков. Однако это допущение не является точным, так как отношения $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ в углеродных звездах и материале солнечной системы значительно различаются, поэтому космические кларки ядерных видов носят ориентировочный характер.

Учитывая данные космохимии, а также анализируя характер графиков на рис. 21, 22, мы можем выделить следующие закономерности распространения элементов:

1. Логарифмическая кривая кларков атомных ядер C является функцией их заряда Z или массового числа A . Убывание распространенности элементов с увеличением их порядкового номера было отмечено еще Д. И. Менделеевым. Кривая космического распространения как функции Z сначала резко падает, затем (в области $Z > 40$) становится близкой к горизонтальной. Анализ кривой распространения как функции A показывает резкое ее снижение (см. рис. 22) с возрастанием массового числа примерно до $A = 100$, затем кривая становится почти горизонтальной. Отмеченные закономерности связи космических кларков с Z и A носят общий характер и нарушаются частыми и резкими колебаниями вверх и вниз от некоторого среднего значения.

2. В природе преобладают четные атомные ядра над нечетными. Эта закономерность выражается правилом Оддо—Гаркинса о более высоком распространении элементов с четным Z , чем элементов с нечетным Z . На рис. 21 элементы с четными и нечетными Z соединены жирными и пунктирными линиями. Но преобладание атомных ядер с четным A также является характерным. Как отмечалось, число четно-четных изотопов значительно превышает число всех остальных изотопов: четно-нечетных, нечетно-четных и нечетно-нечетных. По В. Чердынцеву, отношение кларка четного ядра к кларку нечетного в большинстве случаев больше единицы и убывает для тяжелых ядер. Преобладание в природе ядер с четными Z и A отражает более высокую прочность и устойчивость ядерных построений этого типа, связанных с взаимодействием нуклонных пар. Современная формулировка правила Оддо—Гаркинса может быть принята по Г. Зюссу (1949): сумма космического распространения изобар с четным A всегда больше, чем сумма соседних изобар с нечетным A .

3. Максимальным распространением отличаются ядра с магическими значениями Z и N . Эту закономерность следует понимать, как резкое преобладание ядер с заполненными ядерными оболочками, которые соответствуют так называемым магическим числам. Из рассмотренных ядерных характеристик особенно отчетливо выступают магические числа 2, 8, 20, 50, 82, 126, соответствующие изотопам ${}^4\text{He}$, ${}^{16}\text{O}$, ${}^{40}\text{Ca}$, ${}^{90}\text{Zr}$, ${}^{208}\text{Pb}$. Менее определенными и спорными остаются магические числа с $Z = 10, 14, 28, 40, 58$ и с $N = 10, 14, 28, 40, 60, 70$. При учете всех этих несомненных и сомнительных магических чисел ясно выступает ведущее значение следующих изотопов:

Изотопы	Z	N	Изотопы	Z	N
${}^4\text{He}$	2	2	${}^{92}\text{Mo}$		50
${}^{16}\text{O}$	8	8	${}^{106}\text{Pd}$		(60)
${}^{20}\text{Ne}$	(10)	(10)	${}^{120}\text{Sn}$	50	(70)
${}^{28}\text{Si}$	(14)	14	${}^{132}\text{Te}$		(70)
${}^{40}\text{Ca}$	20	(20)	${}^{138}\text{Ba}$		82
${}^{54}\text{Fe}$	—	28	${}^{140}\text{Ce}$	(58)	82
${}^{60}\text{Ni}$	(28)		${}^{142}\text{Nd}$		82
${}^{70}\text{Zn}$	—	(40)	${}^{208}\text{Pb}$	82	126
${}^{90}\text{Zr}$	(40)	50			

Перечисленные изотопы отличаются максимальным распространением и дают пики вверх на логарифмическом графике ядерных кларков (см. рис. 22), а также на графике космических кларков элементов (см. рис. 21). Исключение составляют ^{90}Mo , ^{106}Pd , ^{122}Te . Оно, по-видимому, связано с малым значением нейтронных магических чисел 50, 60, 70. Изотопы дважды магические (с соответствующими значениями Z и N) все без исключения отличаются повышенными кларками. Однако фактор заполнения ядерных оболочек, отвечающий значениям магических чисел, несмотря на его очевидное ведущее значение в максимумах распространения, не является универсальным: 1) отмечается малое распространение изотопов ^{92}Mo , ^{106}Pd , ^{122}Te с нейтронными числами 50, 60, 70, 2) особенно резкий пик вверх характерен для железа, главный изотоп которого ^{56}Fe не связан ни с каким значением магических чисел, отвечающим заполненности ядерных оболочек, 3) вне магических чисел остаются относительно распространенные изотопы S, Kr, Cd, W, Pt. Среди исключений особенно резким нарушителем выступает ^{56}Fe , для которого некоторые исследователи допускают возможность существования особых замкнутых нейтронно-протонных оболочек.

В целом наиболее обильные в природе ядра характеризуются преимущественно заполненными ядерными оболочками.

4. Максимумы распространения ядер связаны с энергией связи (дефектом масс). Эта зависимость впервые была отмечена Ф. Астоном, получившим данные о ядерных массах и дефектах масс. Большое значение этому фактору придавал А. Ферсман при анализе космических кларков. Кривая, показывающая энергию связи нуклонов в ядре как функцию A , резко возрастает в области Cr, Fe, Ni, затем более плавно падает в сторону тяжелых ядер (см. рис. 9). На кривой «ядерной упаковки» намечаются резкие максимумы для изотопов ^{12}C , ^{16}O , ^{20}Ne , ^{24}Mg , ^{28}Si , ^{36}Ar , Cr, Fe, Ni. Некоторые из них обладают заполненными ядерными оболочками. Однако наиболее отчетливо максимумы распространения связаны с величиной «ядерной упаковки» для изотопов Ni и Fe. Эти два элемента не обладают особым или магическим числом N и Z . Для других изотопов мы встречаем ряд отклонений от корреляции (фактор упаковки — кларк). Так, повышенная энергия связи в ряде случаев приходится на изотопы с меньшей распространенностью. Например, у более распространенного изотопа ^{20}Ne дефект массы меньше, чем у более редкого ^{22}Ne . Для изотопа ^{30}Si дефект массы больше, чем у более распространенного изотопа ^{28}Si .

Таким образом, достаточно надежный и определенный критерий стойкости ядра — энергия связи в распространенности изотопов имеет уже второстепенное значение. Зависимость между космическими кларками ядер и удельной энергией их связи в настоящее время представляется скорее исключением, чем правилом.

5. Минимумы космических кларков связаны с неустойчивостью изотопов в обстановке термоядерных реакций и переходным характером избытка нейтронов ($N-Z$) среди главных изотопов. Минимумы космического распространения среди легких элементов приходятся на изотопы Li, Be, B, F, Se, Ga, Ge, Ti. Есть основание полагать, что они

связаны с разными причинами. Так, при температурах в звездном веществе $n \times 10^6$ К и в обстановке термоядерных реакций с протонами Li, Be, B быстро превращаются в изотоп ${}^4\text{He}$. Поэтому скудность содержания перечисленных элементов обычно связывают с прохождением их в прошлом через этап термоядерных реакций.

По представлениям Л. Аренса (1956), минимумы распространения Se ($Z = 21$), Ti ($Z = 22$) и, возможно, Ga ($Z = 31$) связаны с перерывом в избытке нейтронов ($N - Z$). $N - Z$ для нечетных элементов испытывает скачок после $Z = 19$ с возрастанием на 2, а для четных основных изотопов — на 4. Этому перелому соответствуют минимумы распространения Se и Ti. Ga ($Z = 31$) следует после перерыва в равномерном заполнении нейтронами Cu—Zn. Подобный перерыв отчасти свойствен As, также характеризующемуся минимумом распространения. После равномерного увеличения $N - Z$ в интервале Br ($Z = 35$) — Nb ($Z = 41$) следует Tc ($Z = 43$), все изотопы которого неустойчивы. Подобная корреляция более высоких Z с минимумами кларков пока не выявлена. Можно лишь отметить неустойчивый Pm ($Z = 61$), который находится сразу же после семи изотопов с $N = 82$.

6. У элементов с $Z > 34$ тяжелые стабильные изотопы более обильны, чем легкие. Среди четных изобар в природе преобладает компонент с повышенным содержанием нейтронов (или меньшим Z). Обращает на себя внимание доминирующее значение изотопов с максимальным стабильным содержанием нейтронов N у элементов (цифры в скобках означают относительное процентное содержание изотопа с максимумом нейтронов для данного элемента): Sr (82, 56), In (95, 77), Te (34, 49), Ba (71, 66), La (99, 11), Dy (28, 18), Hf (35, 44), Re (62, 93), Os (41, 0). Повышенное распространение многих изотопов, обогащенных нейтронами до максимального стабильного содержания, указывает на важную роль нейтронов в процессе их образования. Из 51 случая изобарных пар в 44 случаях преобладают изобары с пониженным Z и соответственно повышенным N . Этот факт можно объяснить процессом β -распада первичных ядер, которые формировались в эпоху ядерного синтеза и отличались от ныне известных изотопов большим N и меньшим Z . Несомненно, что процессы β -распада ряда вымерших изотопов играли заметную роль в установлении наблюдаемого сейчас распространения некоторых изотопов, в частности изотопов с максимально возможным N . Значение этого факта было подчеркнуто М. Майер-Гепперт и Э. Теллером (1949), а также в 1948 г. Р. Альфером и Р. Германом.

7. Наблюдается общая обратная зависимость между распространением ядер и величиной их поперечного сечения захвата нейтронов. Данная зависимость впервые была установлена Р. Альфером и Р. Германом в 1948 г. для нейтронов с энергией 1 МэВ. По их допущениям более обильные в природе ядра обладают меньшим поперечным сечением нейтронного захвата, и наоборот. Однако на графике, показывающем обратную зависимость логарифма ядерного кларка от сечения σ , наблюдается довольно большой разброс точек. Такой график скорее отражает лишь общую тенденцию уменьшения ядерных кларков с возрастанием N и A (или Z). Эта корреляция привела, как

известно, к построению гипотезы об образовании элементов в неравновесной нейтронной среде посредством последовательного захвата нейтронов ядрами.

8. Распространение ядер в интервале Z от 82 до 92 и $A > 209$ определяется законом радиоактивного распада. Эта зависимость вполне очевидна и особых комментариев не требует. Промежуточные изотопы радиоактивных рядов находятся в равновесии с материнскими элементами U и Th, которые в свою очередь отличаются несколько повышенным распространением (максимумом) в области тяжелых ядер.

Отмеченные выше закономерности отнюдь не исчерпывают всех особенностей распространения ядер в зависимости от их свойств. Некоторые особенности могут быть связаны с еще невыявленными второстепенными процессами и свойствами ядер. Например, повышенное распространение некоторых изотопов в интервале значений A от 86 до 103 и A от 130 до 147 грубо соответствует наиболее обильным продуктам деления урана и трансурановых ядер.

Таким образом, распространение атомных ядер в природе зависит от ряда их свойств (а не от одного свойства), из которых ведущее значение имеют Z и A , связанная с ними четность и наличие заполненных ядерных оболочек.

ПУТИ ОБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Относительно происхождения элементов были выдвинуты различные гипотезы, основанные на достижениях физики ядра, астрофизики и космологии. Предложенные гипотезы естественного синтеза элементов можно разделить на две группы.

— Согласно первой группе гипотез вся видимая вселенная некогда возникла единым актом и стала расширяться. Расширение это продолжается и сейчас, о чем свидетельствует смещение спектральных линий далеких галактик в красную часть спектра («красное смещение»). В течение нескольких минут образования вселенной из сверхплотной материи возникли все элементы путем ядерных реакций между основными элементарными частицами: протонами, нейтронами, электронами, позитронами, мезонами и радиацией.

Согласно другой группе гипотез образование элементов происходило в определенных индивидуальных космических телах, в которых температуры и давления были достаточны для ядерных реакций и превращений одних элементов в другие. Такими телами могли быть массивные звезды.

В связи с ростом наших знаний о ядерных процессах и успехах астрофизики в настоящее время утверждается представление, что естественный синтез элементов происходит в звездах. В 1931 г. Р. Аткинсон и Ф. Гоутерманс предположили, что источником звездной энергии является процесс превращения легких элементов в тяжелые. Но исследования этих авторов оказались неудачными, поскольку данные о строении и свойствах ядер были крайне ограниченными. Важный шаг вперед был сделан в 1938 г., когда Г. Бете и К. Вейцеккер показали, что наиболее вероятный источник энергии звезд главной

последовательности — процесс превращения H в He, связав тем самым эволюцию звезд с изменением их состава.

Обстоятельные исследования ядерных реакций в звездных условиях были проведены М. Бербидж, Дж. Бербидж, В. Фаулером, Ф. Хойлем, А. Камероном, В. В. Чердынцевым, Д. А. Франк-Каменецким и др. Общим выводом всех этих исследователей является заключение о том, что элементы сформировались в результате наложения

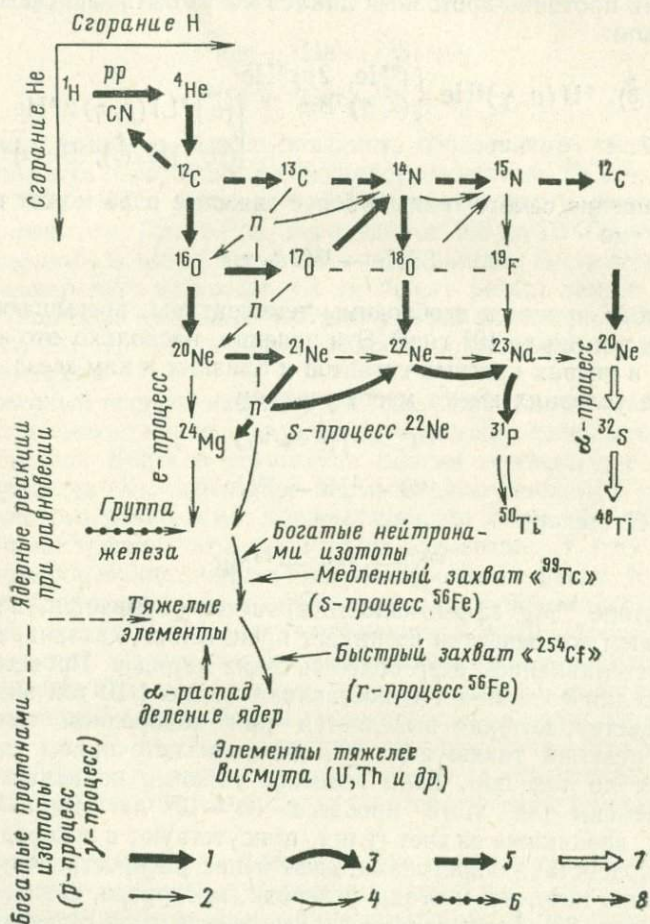


Рис. 23. Схема ядерных процессов, при которых происходит синтез элементов в звездах:

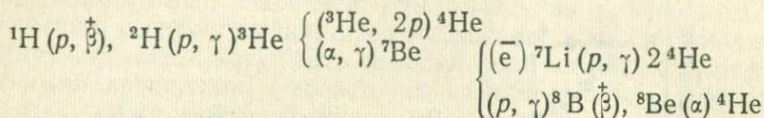
1 — основная линия; H-сгорания, He-сгорания; 2 — менее частые процессы; 3, 4 — нейтронный захват (s -процесс, r -процесс); 5 — каталитические процессы (CN, NeNa-циклы); 6 — равновесие, e -процесс; 7 — α -захват, α -процесс; 8 — модифицирующие процессы; p -процесс, γ -процесс

ядерных процессов, взаимосвязанных с эволюцией звезд. Исходным материалом для построения всех элементов был водород и поныне господствующий в веществе космоса.

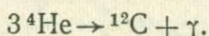
Основные черты процессов синтеза всех элементов из водорода заключаются в следующем (рис. 23).

Процессы превращения водорода и гелия. Превращение водорода в гелий путем азотно-углеродного цикла, по-видимому, протекает у большинства звезд главной последовательности с массами порядка ≥ 2 солнечных масс. Основные особенности азотно-углеродного цикла были представлены в разделе о природе и составе Солнца.

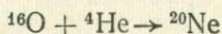
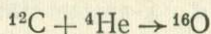
Реакции протонно-протонных циклов могут быть записаны следующим образом:



Превращение самого гелия в более тяжелые ядра может происходить по схеме



Для этого процесса необходимы температуры, превышающие 10^9 градусов и плотность 10^8 г/см³. Эти условия, насколько это известно, создаются в недрах красных гигантов и близких к ним звезд. При подобных же условиях имеют место реакции

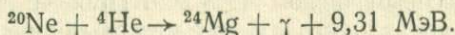
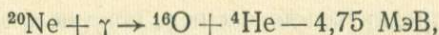


и в меньшей степени

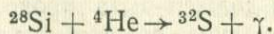
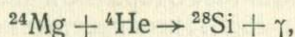


На изотопе ${}^{24}\text{Mg}$ эффективность процесса обрывается, поскольку в дальнейшем его развитии возникает препятствие, связанное с кулоновским отталкиванием ядер более высоких зарядов. Процессы превращения гелия составляют и поставляют около 1/10 той энергии на грамм вещества, которая выделяется при водородном «сгорании». Гелиевые реакции также являются важным источником энергии и происходят до тех пор, пока гелиевое горючее не израсходуется. Шкала времени для этого процесса 10^7 — 10^8 лет. Ядра ${}^{12}\text{C}$, ${}^{16}\text{O}$, ${}^{20}\text{Ne}$, ${}^{24}\text{Mg}$, возникшие за счет гелия, присутствуют в водородной среде и, взаимодействуя с протонами, дают менее распространенные, преимущественно нечетные изотопы углерода, кислорода, неона, а также азота (см. рис. 23). Горячие и массивные звезды типа Вольфа—Райе в одних случаях обнаруживают обилие углерода, в других — азота. Такие звезды, вероятно, показывают комбинированный результат водородного и гелиевого «сгорания».

Альфа-процесс. Когда в ядре звезды гелий выгорает, оно сжимается и освобождает гравитационную энергию, которая нагревает ядро. Когда температура в ядре достигает $\sim 10^9$ градусов (К), возрастает энергия γ -лучей. Она становится настолько высокой, что удаляет α -частицы из некоторых ядер, в частности из ${}^{20}\text{Ne}$. При этом происходят следующие реакции:



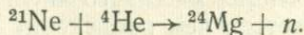
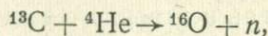
Очевидно, что при этих процессах в общем выделяется больше энергии, чем поглощается при образовании α -частиц. Следовательно, данный процесс является источником звездной энергии. Дальнейшие реакции, утилизирующие α -частицы от альфа-процесса, могут быть следующими:



Такими реакциями можно объяснить образование типа $4n$, причем вероятность построения их распространяется до ^{40}Ca и возможно также до ^{44}Ca и ^{48}Ti . Процесс этот был назван Дж. Бербиджем и др. (1957) *α -процессом*. Длится он, вероятно, от 100 до 10 000 лет и завершается, видимо, к концу активной жизни звезды. В спектрах некоторых белых карликов наблюдаются особенно резкие линии магния и кальция (наиболее обильные изотопы у этих элементов ^{24}Mg и ^{40}Ca). Возможно, что эти звезды могут служить примером звезд, в которых были α -процессы.

Равновесный процесс ядерного синтеза. Если звезда остается ротационно устойчивой, после завершения α -процесса она испытывает дальнейшее сжатие. Когда в результате сжатия температура достигает $3 \cdot 10^9$ градусов (К), возникают термоядерные реакции в обстановке статистического равновесия, которые когда-то считались универсальными для построения всех химических элементов. В этих условиях интенсивнее образуются ядра с наиболее прочной связью. К ним относятся ядра, группирующиеся около железа-56 («Железный максимум» на кривой галактической распространенности ядер). Процесс образования ядер этой группы был назван *e -процессом* (*e -equilibrium*). Длительность этого процесса секунды, и можно думать, что он происходит в конце активной жизни звезды, непосредственно перед наступлением катастрофического взрыва. Хорошее совпадение теоретических расчетов с наблюдаемым распространением ядер группы железа в солнечной системе достигается тогда, когда процесс протекает при температуре $3,8 \cdot 10^9$ К.

Процессы нейтронного захвата. Для построения атомных ядер с массовым числом A свыше 60 реакции с протонами требуют исключительно высоких температур, недопустимых в условиях звездных недр. Несравненно большая вероятность синтеза средних и тяжелых ядер оказывается связанной с реакциями нейтронного захвата (n, γ). В качестве источника нейтронов А. Камерон предложил реакции типа:



Если элементы железного максимума уже имеются в звездах в достаточном количестве, то цепь нейтронного захвата с последующим

β -распадом может продлиться до тех пор, пока не возникнут α -активные изотопы с массовым числом $A > 209$. Процесс нейтронного захвата может также происходить у ядер с массовыми числами от $A = 20$ до $A = 56$.

В условиях звездных недр могут протекать как быстрый r -процесс (r — rapid), так и медленный s -процесс (s —slow) генерации нейтронов. Имеются достаточно надежные данные наблюдательной астрофизики, указывающие на то, что процессы генерации нейтронов происходят в звездах типа красных гигантов. Открытие в спектрах этих звезд линий технеция П. Мериллом в 1952 г. неопровержимо свидетельствует о том, что источник нейтронов должен быть продолжительно действующим (s -процесс). В противном случае все изотопы технеция быстро бы распались.

По своим спектральным характеристикам красные гиганты подразделяются на три группы. Наиболее распространенными являются звезды спектральных классов K и M , состав которых близок к составу Солнца. Вторую группу составляют углеродные звезды. К третьей группе относятся S -звезды, в спектрах которых особенно резко выступают линии элементов Sr, Y, Zr, Ba, La, редких земель Ce, Pr, Nd, Sm. Эти элементы лежат на пиках кривой распространенности вблизи $A = 90$ и $A = 140$. Среди изотопов этих областей имеются такие, которые характеризуются замкнутыми ядерными оболочками, соответствующими магическим числам 50 и 82. Такие изотопы, как известно, обладают малым поперечным сечением нейтронного захвата и поэтому имеют тенденцию к возникновению в повышенном количестве по сравнению с соседними изотопами.

Быстрый процесс нейтронного захвата (r -процесс) происходит в любых условиях и в любом месте, если имеется достаточно мощный поток нейтронов, образующийся в сгущенном веществе за несколько секунд. В астрофизических условиях r -процесс связан с быстрой генерацией энергии и соответствующим взрывом. Наиболее характерными в данном случае являются космические взрывы, известные как вспышки сверхновых. Вспышки происходят за короткое время (секунды, минуты, часы), в течение которого определенная часть массы звезды выбрасывается в пространство с огромной скоростью (до 10 000 км/с), а светимость увеличивается приблизительно в 10^{10} раз. Затем наступает медленное, примерно в течение года, угасание светимости. Некоторые сверхновые имеют экспоненциальный характер падения светимости. Они уменьшают свою светимость вдвое за 55 дней. Было высказано предположение, что в данном случае падение светимости определяется распадом трансуранового изотопа калифорния-254. Распад этого изотопа путем осколочного деления сопровождается выделением большого количества энергии — порядка 200 МэВ на одно ядро. Но когда происходит построение калифорния-254, то неизбежно образуются и другие тяжелые ядра. Цепь нейтронного захвата достигает $A = 260$. При более высоких значениях массового числа тяжелые ядра распадаются с большей скоростью, чем происходит нейтронный захват, и цепь обрывается. Допускается, что непосредственно при взрывах сверхновых достигается мощная концентрация нейтронов, возникаю-

щих в результате термоядерных реакций, рассмотренных выше, но протекающих значительно быстрее, чем в стационарных звездах.

Процессы протонного захвата. Нейтронный захват хорошо объясняет образование большинства тяжелых элементов, но среди них остаются еще изотопы, относительно обогащенные протонами, которые никак не могут быть результатом ни одного из рассмотренных выше процессов. Протоннообогащенные ядра значительно менее распространены, чем прилегающие к ним остальные ядра, поэтому для объяснения их образования был предложен процесс протонного захвата (p , γ). Протоны, необходимые для осуществления реакций этого типа, приобретают высокие скорости в электромагнитных переменных полях звездных атмосфер, p -процессы могут происходить при взрывах сверхновых, которые содержат много водорода в оболочке. Процессы протонного захвата могут вызвать также реакции типа (p , n) с освобождением свободных нейтронов. Свободные нейтроны, вероятно, вызывают образование дейтерия, который более распространен, чем тяжелые изотопы. В общем незначительная доля изотопов лития, бериллия и бора, которые полностью сгорают при термоядерных реакциях в звездных недрах, вероятно, возникла в результате реакций (p , γ) в условиях звездных атмосфер.

Рассмотренные выше процессы качественно хорошо объясняют наблюдаемую распространенность элементов и их изотопный состав, поэтому естественно допустить, что вещество солнечной системы перед образованием планет прошло длительную стадию развития, которая знаменовалась различными процессами синтеза атомных ядер.

Литература

- Аллер Л. Распространенность химических элементов. М., ИЛ, 1963.
- Виноградов А. П., Сурков Ю. А., Киризов Ф. Ф., Глазов В. Н. Содержание естественных радиоактивных элементов в венерианской породе по данным автоматической станции «Венера-8». — «Геохимия», 1973, № 1.
- Войткевич Г. В., Федорова Н. Е. Химические элементы в солнечной системе. М., «Знание», 1973.
- Войткевич Г. В. Трансурановые элементы в составе ранней Земли. Изв. Северо-Кавказского научного Центра Высшей Школы. 1974, № 1.
- Войткевич Г. В. Происхождение и химическая эволюция Земли. М., 1973.
- Вуд Дж. Метеориты и происхождение солнечной системы. М., «Мир», 1971.
- Кринов Е. Л. Основы метеоритики. М., Гостехтеоретиздат, 1955.
- Мэйсон Б. Метеориты. М., «Мир», 1965.
- Соботович Э. В. Изотопная космохимия. М., Атомиздат, 1974.
- Ферсман А. Е. Химические элементы Земли и космоса. М., Химтехиздат, 1923.
- Чердынцев В. В. Распространенность химических элементов. М., Гостехтеоретиздат, 1956.
- Ahrens L. H. (editor). Origin and distribution of the elements. Pergamon—Press, Oxford—London, 1968.
- Burbidge E. M., Burbidge G. R., Fowler W. A., Hoyle F. Synthesis elements in stars. Reviews of Modern Physics, 29, 547, 1957.
- Craig H., Miller S. L., Wasserburg G. J. Isotopic and Cosmic Chemistry. North—Holland Publishing Company. Amsterdam, 1964
- Ringwood A. E. Chemical evolution of the terrestrial planets. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 30, № 1, 1966.

Глава IV

СТРОЕНИЕ И СОСТАВ ЗЕМЛИ

ГЕОФИЗИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Проблема строения и состава нашей планеты относится к труднейшим проблемам науки. Основная трудность ее решения заключается в отсутствии прямых данных о глубинных частях Земли. В настоящее время мы руководствуемся некоторыми физическими данными относительно свойств нашей планеты, дающими косвенные сведения о ее составе. К важнейшим физическим свойствам относятся масса и средняя плотность Земли.

Все способы подсчета массы Земли основаны на законе всемирного тяготения. В настоящее время общая масса Земли M считается равной $5,974 \cdot 10^{27}$ г, средняя плотность Земли — $5,517 \pm 0,04$ г/см³, средняя плотность верхней литосферы — 2,65 г/см³. Расхождение между средней плотностью Земли и плотностью литосферы, сложенной известными горными породами, послужило первым указанием на наличие в недрах нашей планеты плотных («тяжелых») масс вещества.

Распределение ускорения свободного падения на поверхности Земли обусловлено ее фигурой и вращением. Распределение ускорения свободного падения вдоль радиуса Земли по направлению к центру определяется распределением масс разной плотности.

По А. А. Изотову, распределение ускорения свободного падения на сфероиде (с использованием данных по континентам и морским станциям) можно выразить следующей формулой:

$$g_{\varphi} = 972,045 (1 + 0,0053026 \sin^2 \varphi - 0,0000059 \sin^2 \varphi),$$

где φ — широта точки.

Стандартное ускорение свободного падения на поверхности Земли g принимается равным 980,665 см/с², или 980,665 миллигал, ускорение свободного падения на экваторе — 978 045 миллигал, ускорение свободного падения на широте 45° — 980 616 миллигал, ускорение свободного падения на полюсе — 983 235 миллигал.

Реально измеренные значения ускорения свободного падения в данной точке с помощью гравиметров обычно отклоняются от нормального распределения, вычисленного по формуле. Эти отклонения образуют гравитационные аномалии, которые отражают неравномерное распределение масс горных пород в пределах верхней литосферы.

С глубиной к центру Земли ускорение свободного падения возрастает и, достигнув на определенной глубине по крайней мере одного максимума, падает, а в самом центре планеты достигает нулевого значения.

Основные сведения относительно внутреннего строения Земли были получены на основании изучения особенностей распространения сейсмических волн. В 1914 г., по данным сейсмологии, удалось установить общую картину строения Земли и вычислить скорости распро-

странения в ее недрах сейсмических волн — продольных P и поперечных S .

По сейсмическим данным, Земля подразделяется на три основные оболочки: земную кору (верхнюю литосферу), мантию и ядро. Границы между оболочками фиксируются резкими скачками скорости распространения сейсмических волн. Эти границы или разделы бывают I и II порядка. Максимально резкие скачки в скоростях относят к разделам первого порядка. Они, собственно, фиксируют границы между главными оболочками Земли — корой и мантией (раздел Моховичича), мантией и ядром. Разделы II порядка отмечают внутренние неоднородности в пределах коры, мантии и центрального ядра. Большая часть объема Земли по сейсмическим данным представляет собой твердое тело. Однако до сих пор остается неясным вопрос относительно физического состояния материала Земли в нижней мантии и ядре. Резкая разница между средней высокой плотностью Земли и низкой плотностью ее верхних частей натолкнуло на мысль о наличии в центре нашей планеты металлического ядра. Однако граница ядра была установлена лишь в начале XX в. благодаря успехам геофизики на глубине 2900 км.

МОДЕЛИ СОСТАВА ЗЕМЛИ

Выбор модели строения и состава Земли связан с рядом спорных вопросов. Несомненно, Земля сложена из отдельных оболочек, концентрически обволакивающих друг друга, плотность которых увеличивается с глубиной. О том, с чем связан рост плотности, существует два мнения. Большинство геохимиков (В. Гольдшмидт, Г. Вашингтон, А. Ферман и др.) считали, что зонарное строение Земли определяется различным химическим составом ее оболочек. В. Н. Лодочников, а в дальнейшем В. Рамзей (1948) допускали, что в целом Земля довольно однородна по составу, но внутренняя область находится в сверхуплотненном — «металлизованном» состоянии, образуя ядро. Однако последние данные геофизики, физики высоких давлений и космохимии противоречат такому заключению.

Различные модели химически дифференцированной Земли представлены на рис. 24. Оригинальную модель Земли предложил А. Ф. Капустинский (1956), подразделив планету на перисферу, интерсферу и центрисферу по характеру вероятности протекания в этих оболочках химических процессов. Перисфера — зона нормального химизма, в которой атомы сохраняют ненарушенную электронную оболочку и подчиняются закону Д. Менделеева. В интерсфере меняется электронная структура атомов многих элементов, в которых электроны заполняют нижние незаполненные уровни, и в целом образуется зона вырожденного химизма. В области ядра, или центрисферы, химические процессы отсутствуют. Это область нулевого химизма и металлизированного состояния. Тем не менее автор считает, что распределение элементов в оболочках Земли подчиняется закону Д. И. Менделеева и в центральных частях сосредоточены элементы с минимальным атомным объемом.

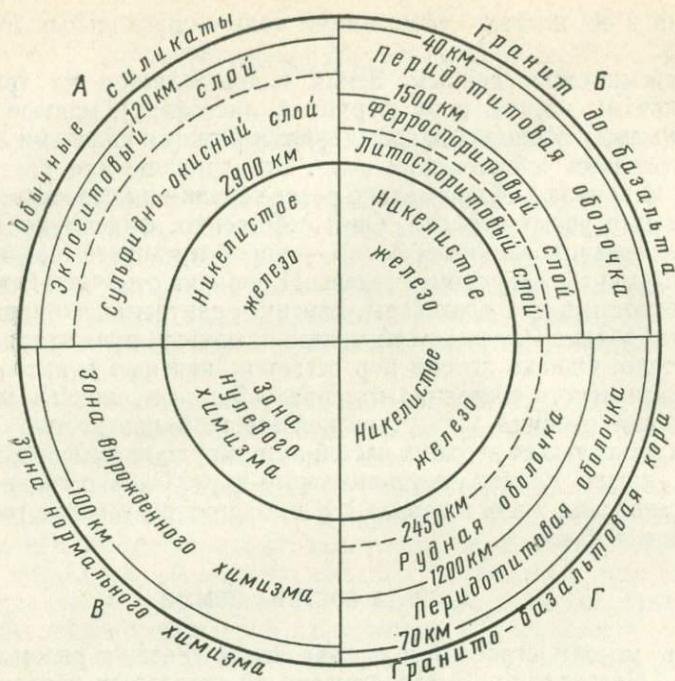


Рис. 24. Модели строения и состава Земли:
 А — по Гольдшмиду (1922), Б — по Вашингтону (1925), В — по Капустинскому (1956), Г — по Ферману (1933)

Таблица 22

Общий химический состав Земли
 (в массовых процентах)

Элемент	Элемент								
	По Г. Вашингтону	По П. Ниггли	По А. Ферману	По Б. Мэйсону					
Fe	39,76	36,9	37,9	35,39	Na	0,39	0,90	0,52	0,14
O	27,71	29,3	28,56	27,79	Cr	0,20	0,13	0,26	0,01
Si	14,53	14,9	14,47	12,64	Co	0,23	0,18	0,06	0,20
Mg	8,69	6,73	11,03	17,00	P	0,11	0,15	0,12	0,03
Ni	3,16	2,94	2,96	2,70	K	0,14	0,29	0,15	0,07
S	0,64	0,73	1,44	2,74	Ti	0,02	0,54	—	0,04
Ca	2,54	2,29	1,38	0,61	Mn	0,07	0,14	0,18	0,09
Al	1,79	3,01	1,22	0,44					

Были предприняты попытки оценить общий химический состав нашей планеты на основании изучения химического состава метеоритов разных типов. При этом решающее значение для оценки имел выбор соотношений каменных и железных метеоритов (т. е. силикатной и

металлической фаз). Общий средний химический состав Земли по разным авторам представлен в табл. 22.

По данным таблицы, земной шар сложен из немногих химических элементов и в общем повторяет космические особенности их распространения.

СТРОЕНИЕ И СОСТАВ ЗЕМЛИ ПО СОВРЕМЕННЫМ ДАННЫМ

Наша планета сложена из концентрических оболочек, облегающих друг друга и отличающихся физическим состоянием и химическим составом. Массы известных оболочек Земли резко неравномерны (табл. 23).

Т а б л и ц а 23

Оболочки Земли (по Б. Мэйсону)

Название оболочки	Мощность, км	Объем, 10^{27} см ³	Средняя плотность, г/см ³	Масса, 10^{27} г	Масса, %
Атмосфера	—	—	—	0,000005	0,00009
Гидросфера (в среднем)	3,8	0,00137	1,03	0,00141	0,024
Кора	30	0,015	2,8	0,043	0,7
Мантия	2870	0,892	4,5	4,054	67,8
Ядро	3471	0,175	10,7	1,876	31,5
Земля в целом	6371	1,083	5,52	5,974	100,00

По данным таблицы, большая часть массы Земли сосредоточена в мантии и ядре. На долю важнейших внешних оболочек — коры, гидросферы и атмосферы — приходится меньше 1% массы.

Прогресс геофизики позволил более детально расчленить глубинные части нашей планеты и привел к открытию маленького ядра, которое не учитывалось в рассмотренных выше моделях Земли. В настоящее время в пределах Земли выделяют ряд зон, которые отличаются друг от друга физическими свойствами (рис. 25) и имеют следующие общепринятые обозначения:

- | | |
|-----------------------------------|----------------------------|
| <i>A</i> — земная кора | <i>D</i> — нижняя мантия |
| <i>B</i> — верхняя мантия | <i>E</i> — внешнее ядро |
| <i>C</i> — переходный слой мантии | <i>G</i> — внутреннее ядро |

Это расчленение соответствует так называемой модели *A* Гутенберга — Буллена. Основные характеристики оболочек Земли по этой модели представлены в табл. 24.

Под сейсмическим разделом Мохоровичича (под корою *A*) располагается верхняя мантия (зона *B*) неоднородного состава и строения. Переходный слой (зона *C*) располагается на глубинах от 200 до 1000 км и служит как бы связующим звеном между верхней и нижней мантией. Для переходного слоя характерны быстрое возрастание скоростей сейсмических волн, увеличение электропроводности материала и

концентрация очагов глубокофокусных землетрясений. Это наводит на мысль, что в пределах переходного слоя происходят изменения состава и состояния глубинного вещества. По-видимому, в переходном слое протекают активные процессы, вызывающие тектонические и магматические движения в вышележащих слоях Земли. Во всяком

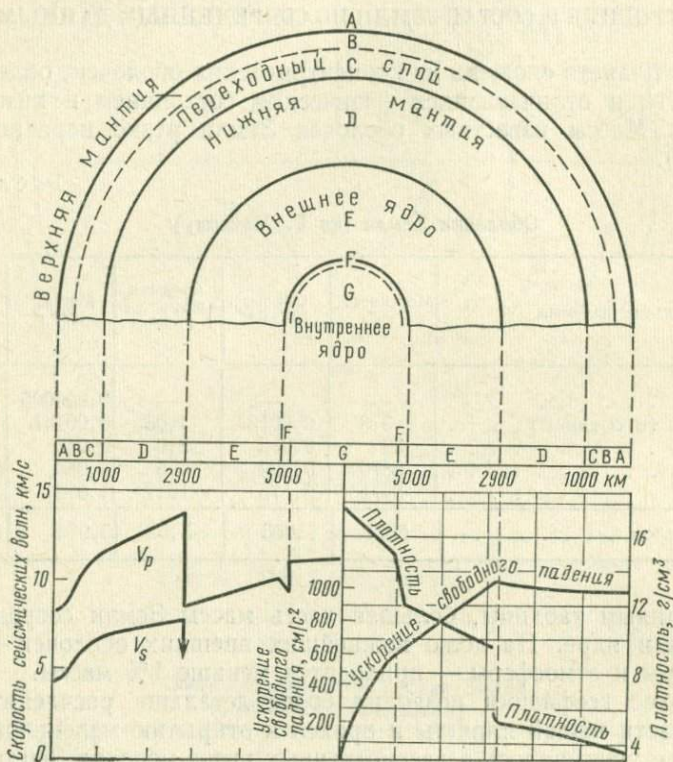


Рис. 25. Строение и некоторые свойства Земли

случае динамически активная зона Земли охватывает кору, верхнюю мантию и переходный слой.

Для суждения о составе и состоянии вещества в недрах Земли необходимо знать изменение давления и температуры с глубиной. Более надежно оценивается давление, которое с глубиной постепенно возрастает и достигает в центре $3,64 \cdot 10^{12}$ дин на см^2 или $3,6 \cdot 10^{11}$ Па.

Значительно менее надежна оценка распределения температур. Твердое состояние большей части объема Земли свидетельствует о том, что вплоть до границы с ядром температуры нигде не превышают точки плавления материала на глубине, за исключением некоторых локальных очагов в верхней мантии.

Основные свойства оболочек Земли

Оболочка	Интервал глубин, км	Интервал плотности, г/см ³	Доля от объема Земли, %	Масса, 10 ²⁴ г	Масса, %
Кора	A 0—33	2,7—3,0	1,55	5	0,8
Мантия	B 33—400	3,32—3,65	16,67	62	10,4
	C 400—1000	3,65—4,68	21,31	98	16,4
	D 1000—2900	4,68—5,69	44,28	245	41,0
	E 2900—5000	9,40—11,5	15,16		
Ядро	F 5000—5100	11,5—12,0	0,28	188	31,5
	G 5100—6371	12,0—12,3	0,76		

Исходя из теории теплопроводности, геотермического градиента и поведения силикатов при разных температурах и давлениях, пришли к выводу, что в основании коры геотермический градиент меняет свое значение в сторону уменьшения. Температура с глубиной начинает нарастать более медленно, чем в коре. В. А. Магницкий (1965), подведя итог геотермическим исследованиям, предложил следующие значения глубинных температур как наиболее вероятные:

100 км	—	1100	—	1300 °C
400 км	—	1400	—	1700 °C
2900 км	—	2200	—	4700 °C

Мало изученные части Земли начинаются под границей Мохоровичича. По одной гипотезе граница Мохоровичича разделяет химически разные слои, по другой — это поверхность фазового перехода, но и последняя гипотеза не исключает наличия химических границ выше и ниже раздела Мохоровичича. Эти границы могут в какой-то мере совпадать со слабыми сейсмическими границами либо быть недоступными методам сейсмологии ввиду постепенного (диффузного) перехода. В настоящее время утверждается представление о разной природе поверхности Мохоровичича в разных районах земного шара.

Особо важное значение приобретает вопрос о составе верхней мантии. Данные сеймики и данные петрографических наблюдений (состав ксенолитов в интрузиях глубинного происхождения, поступающих из мантии) согласуются одинаково хорошо с двумя предположениями о составе подкорового материала: 1) материал имеет основной состав, соответствующий породам эклогитовой группы, и 2) материал состоит из ультраосновных пород — перидотитов, вероятнее всего с присутствием гранатов. Если верхняя мантия имеет эклогитовый состав, то граница Мохоровичича фиксирует фазовый переход, так как в химическом отношении базальт и эклогит одинаковы и отличаются по минералогическому составу.

Косвенные данные о химическом составе мантии получены на основании анализов наиболее глубинных магматических пород, поступивших в верхние горизонты Земли в результате мощных текто-

нических поднятий с выносом мантийного материала. Так, к мантийному материалу, по всем геологическим данным, относятся горные породы островов св. Павла в средней части Атлантического океана, обломки пород, собранные советскими океанографическими экспедициями со дна Индийского океана в области Индоокеанского хребта (результаты исследований обобщены Л. В. Дмитриевым, 1969). Химический состав мантии, выведенный по аналогии с составом хондритовых метеоритов, а также на основании изучения глубинных пород мантии представлен в табл. 25.

Последние данные показывают, что под материками граница Моховичича преимущественно химическая (габбро — перидотит), но в ряде областей молодой тектонической активности она может быть фазовой (габбро — эклогит). Верхняя часть мантии под океанами имеет перидотитовый состав, который может меняться как в глубину, так и в горизонтальном направлении. Данные по тепловым потокам в разных частях земного шара, по радиоактивности горных пород, а также измерение особенностей гравитационного поля с помощью искусственных спутников Земли явно указывают на то, что строение и состав верхней мантии под материками и под океанами разные.

По условиям давления, в верхней мантии перидотитовый материал может находиться в эклогитовой фации. Это способствует образованию перидотитов с эклогитовыми минералами. В породе, близкой по составу к перидотиту, могут возникать следующие ассоциации минералов.

- Оливин — амфибол
- Оливин — плагиоклаз — энстатит — клинопироксен
- Оливин — энстатит — диопсид — шпинель
- Оливин — пироп — пироксены

Таблица 25

Химический состав верхней мантии
(массовые проценты)

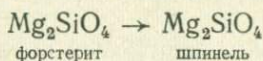
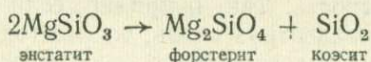
Окислы	Пиролит мантии, по А. Рингвуду	Порода островов св. Павла	Расчетный состав мантии по Дмитриеву		Окислы	Пиролит мантии, по А. Рингвуду	Порода островов св. Павла	Расчетный состав мантии по Дмитриеву	
			1	2				1	2
SiO ₂	45,16	43,16	45,5	45,8	MgO	37,45	38,45	42,2	39,3
Al ₂ O ₃	3,84	3,69	3,8	5,1	Na ₂ O	0,57	0,33	0,4	0,5
Fe ₂ O ₃	0,46	1,45	5,3	4,8	K ₂ O	0,13	0,10	0,1	0,1
FeO	8,04	6,64	3,0	3,3	MnO	0,14	0,14	0,2	0,2
TiO ₂	0,71	0,28	0,3	0,3	CoO	0,01	—	—	—
Cr ₂ O ₃	0,43	0,51	—	—	NiO	0,20	0,27	—	—
CaO	3,08	2,61	2,1	3,0	P ₂ O ₅	0,06	0,13	—	—

Примечание. 1 — в пропорции 10 гарцбургитов Индоокеанского хребта + 1 высокоглиноземистый базальт; 2 — то же, в пропорции 5 гарцбургитов + 1 высокоглиноземистый базальт.

Таким образом, интерпретация границы Мохоровичича, как одного из важнейших сейсмических разделов, не находит однозначного решения. Наиболее вероятной следует считать идею С. М. Стишова (1963) о разной природе поверхности Мохоровичича в разных участках поверхности Земли.

Важной является проблема физической природы и химического состава переходного слоя мантии *C*, который отличается резким ростом скоростей сейсмических волн, плотности и электропроводности. Относительно природы этого слоя существуют разные представления. Предположение о том, что быстрый рост плотности связан с повышенным содержанием тяжелых металлов (в частности, железа), не соответствует действительности, так как увеличение содержания железа приводит к снижению скоростей сейсмических волн. Наиболее вероятным следует считать представление о том, что в переходном слое происходят полиморфные — фазовые изменения вещества (в основном силикатов) без существенного изменения химического состава.

Впервые гипотезу о полиморфных переходах в слое *C* высказал Дж. Бернал в 1936 г. Основным компонентом слоя *C* допускается оливин Mg_2SiO_4 . Как известно, этот минерал представляет собой атомную систему, в которой анионы кислорода O^{2-} не составляют плотнейшую упаковку. Тетраэдрические пустоты в его структуре заняты катионом Si^{4+} , а октаэдрические Mg^{2+} . При давлениях на глубинах 400—700 км может происходить перестройка структуры оливина (форстерита) в кубическую решетку типа шпинели с увеличением плотности примерно на 10%. Гипотеза Бернала была поддержана и дополнена другими исследователями, которые считают, что кроме превращений самого оливина в слое *C* могут происходить переходы оливина в $MgSiO_3$ со структурой корунда и в SiO_2 со структурой рутила. Если исходить из экспериментальных данных по изучению германатов никеля, то возможно предположить, что Mg_2SiO_4 переходит в шпинелевую форму при давлениях 130—160·10⁸ Па. Исследования, выполненные в 1963 г., показали большую вероятность того, что слой *C* характеризуется рядом превращений, которые происходят по мере роста давления в следующей последовательности:



При этих реакциях происходит уменьшение объема. Они не исключают других полиморфных превращений в мантии.

В. А. Магницкий в 1952 г. показал, что под влиянием высоких давлений происходит распад силикатов на окислы. Возникают окислы плотных полиморфных модификаций.

К окислам с плотной упаковкой относится стишовит SiO_2 , имеющий кристаллическую решетку типа рутила. Он был синтезирован С. Стишовым в СССР в 1961 г. в условиях статического давления порядка $120\,000 - 14 \cdot 10^9$ Па и температуре 1500°C . При нулевом давлении плотность стишовита $4,35$ г/см³, а обычного гексагонального кварца — $2,65$ г/см³. В связи с этим перед нами открываются благоприятные возможности интерпретации строения и состава земных недр, так как Si и O являются ведущими элементами планет земного типа.

Если в зоне *C* с глубиной происходит распад силикатов и алюмосиликатов, то следующий слой *D* должен состоять из окислов MgO (периклаз), SiO_2 (стишовит), Al_2O_3 (корунд), FeO (вюстит) и CaO (известь). Это, конечно, не исключает присутствия в слое *D* других соединений типа гранатов и шпинелей, устойчивых при высоких давлениях. Следовательно, можно сделать вывод, что нижняя мантия *D* сложена из смеси окислов с ведущим значением SiO_2 в форме стишовита. Она представляет собой квазиоднородную среду, состоящую из плотнейшей упаковки ионов кислорода с октаэдрическими пустотами, занятыми ионами Mg, Fe, Si. Кремний переходит из четверной координации в шестерную и анионы кислорода максимально приближаются к плотнейшей упаковке. Можно допустить, что в зоне *C* происходит ряд постепенных переходов в более плотные полиморфные модификации. Этим объясняется постепенное изменение свойств в этой зоне с глубиной. Однако последнее предположение встречается с некоторыми трудностями: стишовит устойчив только при узких значениях температур и давлений. Кроме того, данная гипотеза не объясняет высокий рост электропроводности в слое *C*.

В. Магницкий в 1956 г. предположил, что в зоне *C* происходит переход от преобладающего ионного типа связей в силикатном веществе верхней мантии *B* к ковалентным связям в нижней мантии *D*. Из квантовомеханических расчетов следует, что ковалентная связь в зоне *D* энергетически более выгодная. Изменение типа химической связи может объяснить повышение электропроводности. При переходе ионной связи к ковалентной уменьшаются межатомные расстояния и увеличивается плотность. Так, например, если в соединениях типа Mg_2SiO_4 возникает ковалентная связь, то расстояние Mg — O уменьшается с $0,210$ до $0,195$ нм, что приводит к возрастанию плотности на 18% .

Наиболее таинственной и волнующей является проблема строения и состава ядра нашей планеты. Открытие внутри его маленького внутреннего ядра на глубине 500 км было учтено К. Булленом в 1947 г., который считал, что ядро Земли состоит из двух физически неоднородных частей. На глубине $2900-5000$ км находится никелистое железо в жидком состоянии, глубже 5000 км (внутреннее ядро) то же никелистое железо, но в твердом состоянии.

Граница между мантией и ядром сейсмически выражена очень резко. Она характеризуется полным затуханием поперечных волн увеличением плотности и появлением высокой электропроводности. Исследование собственных крутильных колебаний Земли обнаружило

отсутствие сцепления между мантией и ядром, поэтому можно считать установленными, что внешнее ядро (2900—5100 км) находится в жидком состоянии.

За последние годы были получены очень интересные результаты при проведении опытов по влиянию высоких давлений на температуру плавления материалов. Оказалось, что ряд элементов в свободном виде под влиянием высокого давления переходит в жидкое состояние при относительно невысоких температурах. Японские исследователи Н. Каваи и И. Инокути в 1968 г., основываясь на экспериментальных данных, подсчитали, что сплав состава Fe, Ni, Si на глубине 2900 км неизбежно под влиянием высоких давлений должен находиться в жидком состоянии уже при температуре 1000°C. На самом деле температура на такой глубине должна быть более высокой. Фазовая диаграмма сплава Fe—Ni—Si представлена на рис. 26.

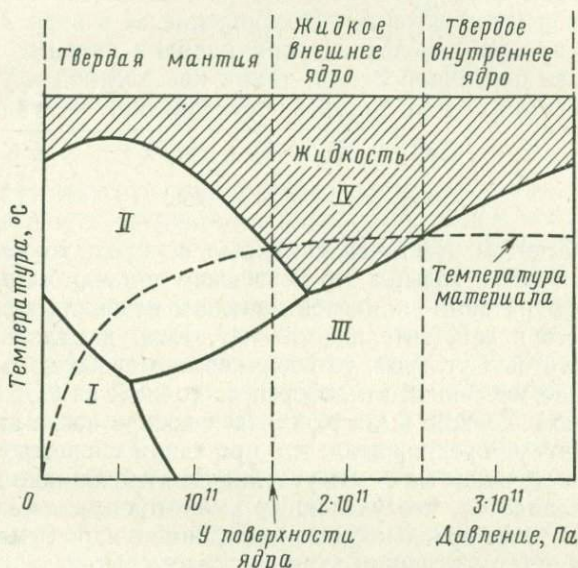


Рис. 26. Фазовая диаграмма сплава Fe — Ni—Si, выраженная в размерах Земли:
I, II, III — области твердых фаз, IV — область жидкой фазы

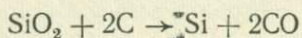
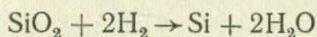
Таким образом, на основании современных данных геофизики и физики высоких давлений можно допустить, что ядро Земли в основном жидкое. Данные космохимии по распространенности элементов и данные метеоритики показывают, что из всех тяжелых металлов только железо встречается в повышенном количестве и в самородном состоянии, и только жидкое железо в сплаве с никелем может обеспечить наблюдаемые свойства земного ядра. Поэтому следует признать, что давно выдвинутая гипотеза железного ядра с примесью других эле-

ментов лучше всего согласуется с геофизическими, геохимическими и космохимическими данными.

Расчеты Ф. Берча показали, что плотность земного ядра на 10% ниже плотности железоникелевого сплава при температурах и давлениях, господствующих в ядре. Следовательно, ядро Земли должно содержать значительное количество (10—20%) какого-то легкого элемента.

Из всех возможных наиболее распространенных и легких элементов наиболее вероятными оказываются Si и S. Присутствие Si или S может объяснить наблюдаемые физические свойства ядра более полно. Однако пути поступления кремния и серы в центральные области Земли резко различны.

А. Рингвуд (1958) допустил присутствие в земном ядре Si на том основании, что элементарный Si (несколько массовых %) встречается в металлической фазе некоторых сильно восстановленных хондритовых метеоритов (энстатитовых). Поступление Si в ядро Земли могло происходить при двух условиях: при наличии сильных восстановителей в составе первичной Земли, таких как водород и углерод, и в обстановке высоких температур, определяющих течение реакции:



Если бы агентом восстановления был водород, то возникло бы огромное количество воды, а это неизбежно должно было отразиться на процессе гидратации силикатов мантии и избытке воды на Земле в целом, чего в действительности нет. Если же главным агентом восстановления был углерод, то возникновение свободного Si вызвало бы образование массивной атмосферы, состоящей из CO, которая каким-то образом должна была рассеяться вскоре после аккумуляции Земли. А. Рингвуд предположил, что при таком процессе сера как летучий элемент должна была быть утеряна Землей. Однако в настоящее время представляется, что указанные выше процессы маловероятны, и значительно более правдоподобно вхождение в ядро Земли серы.

Присутствие серы в земном ядре неизбежно вытекает из сравнения ее распространенности в материале хондритовых метеоритов и мантии Земли (табл. 26).

Данные табл. 26 свидетельствуют о резком недостатке серы в коре и мантии. В верхних слоях Земли концентрация серы почти на 3 порядка ниже, чем в среднем материале солнечной системы (в качестве последнего принимаются хондриты). В связи с тем, что вопрос о содержании серы на Земле имеет принципиальное значение в оценке состава ее ядра, мы должны рассмотреть его всесторонне. Резкий дефицит серы в коре и мантии нашей планеты мог быть обусловлен следующими обстоятельствами: 1) сера никогда не присутствовала в значительных количествах в том веществе, из которого возникла Земля путем аккумуляции; 2) сера была потеряна Землей при высоких температурах, 3) сера, образовав нелетучие соединения с железом, сосредоточилась в земном ядре.

Элементарное атомное распространение некоторых летучих элементов
в коре + мантии в сравнении с хондритами

Элемент	Кора + мантия, атомов на 10^6 атомов Si	Хондриты, атомов на 10^6 атомов Si	Отношение:
			кора+мантия хондриты
S	605	$1 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^{-3}$
C		$1,1 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
H (как H ₂ O)	1200	$9 \cdot 10^4$	1,3
N	230	800	0,29
F	1240	1100	1,1
Cl	250	41	6,1
Br	4	0,49	8,2
I	0,31	0,058	5,3
Ne (²⁰ Ne)	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	4,2
Ar (³⁶ Ar)	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-4}$	2,2
Kr (⁸⁴ Kr)	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	4,5
Xe (¹³² Xe)	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	0,15

Первая возможность должна быть отброшена, так как изучение распространенности элементов в различных типах метеоритов показало, что распространенность серы следует общей тенденции и имеет выдержанный характер независимо от других летучих элементов. В истории фракционирования элементов солнечной системы, зафиксированной в хондритовых метеоритах, не отмечается аномального поведения серы в противоположность другим летучим элементам. Это указывает на то, что условия во время формирования твердых тел солнечной системы не могли привести к значительному фракционированию серы по отношению к другим нелетучим элементам.

Возможность потери серы при высоких температурах первичной Земли также отпадает, поскольку даже более летучие элементы, чем сера (например, H₂ в виде H₂O), обнаруживают значительно меньший дефицит. Кроме того, при охлаждении солнечного газа сера химически связывается с железом и перестает быть летучим элементом.

В связи с вышеизложенным наиболее реальной остается третья возможность — первоначальное общее количество серы, унаследованное Землей от протопланетного вещества, поступило в ядро вместе с железоникелевым расплавом.

Экспериментальные данные показывают, что при нормальном атмосферном давлении температура плавления системы Fe — FeS 988°C. Тройная система железо-вюстит-троилит (Fe — FeO — FeS) плавится при 915°C. Хотя температура плавления системы Fe — Ni — S — O при высоких давлениях в недрах земного шара неизвестна, но последние опыты показывают, что с ростом давления до $3 \cdot 10^9$ Па она существенно не меняется. Во всяком случае при прочих равных условиях температура плавления эвтектики Fe — FeS значительно ниже, чем температура плавления железа или силиката мантии. Так, при давлении $6 \cdot 10^9$ Па температура плавления эвтектики Fe — FeS

990°C, чистого железа Fe — 1610°, пиролита мантии — 1310°C. Поэтому при повышении температуры в недрах Земли железный расплав, обогащенный серой, должен формироваться первым и ввиду своей низкой вязкости и высокой плотности легко стекать в центральные части планеты, образуя железистосернистое ядро. Таким образом, присутствие серы в железоникелевой среде действует в качестве флюса, снижая температуру ее плавления в целом.

Э. Рама-Мурти и Г. Холл (1970) наиболее убедительно аргументировали идею о присутствии серы в качестве легкого элемента в земном ядре. Они приближенно оценили химический состав Земли и сравнили его с составом метеоритов разных типов. Состав Земли по их расчетам и состав метеоритов представлены в табл. 27.

Таблица 27

Химический состав Земли и некоторых метеоритов
(массовые проценты)

Оксиды и элементы	Метеориты				Оксиды и элементы	Метеориты			
	Земля	Угlistые хондриты	Энстатитовые хондриты	Обычные хондриты		Земля	Угlistые хондриты	Энстатитовые хондриты	Обычные хондриты
SiO ₂	31,53	32,48	39,36	38,84	Na ₂ O	0,40	1,07	1,02	0,91
MgO	26,16	21,90	21,41	24,28	FeS	12,79	23,75	5,97	5,45
FeO	5,89	14,52	1,72	12,12	Fe	16,56	0,15	11,82	17,56
Al ₂ O ₃	2,47	2,49	1,91	2,76	Ni	1,65	0,03	1,36	1,61
CaO	2,15	2,12	1,43	1,93					

По данным таблицы, ядро содержит 15% массовых серы, массы ядра и мантии относятся как 31 : 69. В ядре, вероятно, в повышенном количестве по сравнению с мантией присутствуют химические аналоги серы — селен и теллур. Можно также допустить, что недостаток углерода в мантии компенсируется его содержанием в ядре.

Из сравнения данных табл. 27 следует, что валовой химический состав Земли не похож на состав любого класса хондритовых метеоритов. Если представленная модель В. Рама-Мурти и Г. Холла правильная и если хондритовые метеориты являются аналогами того материала, из которого возникла Земля путем аккумуляции, то удовлетворительный состав Земли должен быть представлен как смесь, состоящая из 40% угlistых хондритов, 50% обычных хондритов и 10% железных метеоритов. После выделения из такой смеси ядра в мантии останется довольно высокое отношение FeO/MgO, равное примерно 0,3. На самом деле для верхней мантии оно равно приблизительно 0,1. Однако также вероятно, что в нижней мантии пропорция железа увеличивается и отношение FeO/MgO приближается к 0,3. Об этом свидетельствует распределение плотности и возрастание скоростей сейсмических волн в глубинах мантии.

Что касается внутреннего ядра, то не исключена возможность, что оно имеет тот же состав, но находится в твердом состоянии или образовано из одного никелистого железа.

Таким образом, современное представление о природе недр нашей планеты соответствует химически дифференцированному шару, который разделен на две разные части: мощную твердую силикатно-окисную мантию и жидкое, в основном металлическое ядро (рис. 27).

ВОЗРАСТ ЗЕМЛИ И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХРОНОЛОГИЯ

Оценка возраста Земли имеет большое принципиальное значение во всех геологических науках и дает представление о длительности химической эволюции нашей планеты. Возраст Земли не может быть моложе возраста самых древних горных пород литосферы. Поэтому для предварительной ориентировки нужно учесть самые высокие значения возраста, полученные по радиологическим данным. По геологическим данным древнейшие породы следует искать в первую очередь на территории докембрийских щитов, которые представляют собой обширные площади вековых поднятий земной коры с глубоким эрозийным срезом. Докембрийские щиты сложены преимущественно гранитными и сильнометаморфизованными породами — гнейсами и кристаллическими сланцами. Современные данные относительно возраста древнейших известных минералов и горных пород представлены в табл. 28.

Значения возраста, представленные в табл. 28, получены по данным свинцового ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$), аргонового ($^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$) и стронциевого ($^{87}\text{Sr}/^{87}\text{Rb}$) методов. Древнейшие породы и минералы в табл. 28 являются продуктами геологического развития Земли и у нас нет оснований считать их первозданными, т. е. возникшими одновременно с образованием Земли как планеты. Первичная твердая поверхность Земли, которая соответствовала бы дате ее образования, уничтожена в результате неоднократной переработки под действием экзогенных и эндогенных геологических процессов. Сле-

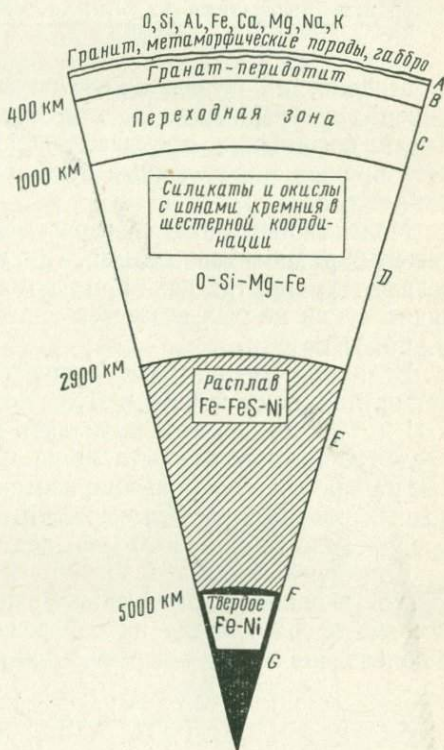


Рис. 27. Модель строения Земли с ядром состава Fe — FeS — Ni

Возраст (млн. лет) древнейших минералов и горных пород

Минерал или порода	Метод определения		
	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$	$^{87}\text{Sr}/^{87}\text{Rb}$
Древнейшие породы Приднепровья (гнейсы и др.), Украинская ССР	3500	3500	—
Циркон из амфиболитов кристаллического основания Гвианы, Южная Америка	3700—4000	—	—
Гранито-гнейсы области Годтаб, Гренландия	3600	—	3700
Эндербиты. Антарктида	3900 ± 300	—	—

довательно, на основании изотопных данных о возрасте древнейших минералов и горных пород можно сделать лишь один вывод: возраст Земли, несомненно, превышает 4000 млн. лет. До этой даты наша планета прошла определенный путь развития, длительность которого неизвестна.

Максимальный предел возраста Земли можно получить по возрасту тяжелых радиоактивных ядер. Так, возраст Земли не может превышать возраст урана, так как при любых условиях былого ее существования в ней не был возможен синтез таких тяжелых элементов, как торий, уран и др.

Если допустить, что все количество изотопов свинца ^{207}Pb и ^{206}Pb метеоритов, земной коры и Луны возникло от распада изотопов урана ^{235}U и ^{238}U , то можно вычислить возраст урана как максимальный предел вероятного возраста Земли. Соответствующие расчеты, основанные на данных о соотношении изотопов $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ в различных природных объектах, показывают, что образование тяжелых ядер урана происходило 5000 — 6000 млн. лет тому назад.

Для определения возраста урана Э. Резерфорд предложил использовать первичное отношение урановых изотопов $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, имевшее место сразу после их образования. В этом случае может быть использована простая формула для расчета возраста (t):

$$\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} = \frac{1}{137,8} \cdot \frac{e^{\lambda_1 t}}{e^{\lambda_2 t}}$$

При вычислении Э. Резерфорд допускал, что первичное отношение $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ было равно 1. Отсюда возраст урана 6000 млн. лет. Однако, как показал В. И. Баранов, первичное отношение $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ в вычислениях Резерфорда завышено. Оно не может быть равным 1, так как отношение изотопов нечетных массовых чисел к изотомам четных составляет не более половины у тяжелых элементов таблицы Д. И. Менделеева, непосредственно вблизи тяжелых радиоактивных элементов. Вероятнее всего, первоначальное отношение $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ приближа-

лось к 0,5. В этом случае возраст урана в солнечной системе согласно расчету равен 5100 млн. лет. Эта цифра хорошо согласуется со свинцово-изотопными данными.

Следовательно, вещество Земли около 5000 млн. лет тому назад находилось в термодинамических условиях, при которых был возможен естественный синтез тяжелых радиоактивных ядер и известной части стабильных ядер. Поскольку в условиях существования Земли синтез атомов столь тяжелых элементов произойти не может, то ее возраст должен быть меньше возраста урана и больше возраста древнейших горных пород земной коры, т. е. возраст планеты Земля находится в интервале значений 4000—5100 млн. лет.

Более точное вычисление возраста нашей планеты может быть выполнено с учетом вариаций изотопных отношений свинца во времени. Сравнение изотопного состава свинца земных горных пород и каменных метеоритов обнаруживает их большую близость. Однако в железных метеоритах радиогенного свинца очень мало, так как в них практически отсутствуют тяжелые радиоактивные элементы — уран и торий. Если принять свинец ряда железных метеоритов в качестве первичного, то можно выделить ту часть радиогенного свинца верхних частей Земли и каменных метеоритов, которая накопилась после образования планет солнечной системы. В среднем первичный свинец имеет следующий изотопный состав: $^{204}\text{Pb} = 1,00$, $^{206}\text{Pb} = 9,56$, $^{207}\text{Pb} = 10,42$, $^{208}\text{Pb} = 29,71$. Близкие значения установлены для свинцов железных метеоритов.: Каньон Дьявола, Бургавли, Толука, Бишгюде, Арус.

В качестве современного свинца Земли можно принять свинец глубоководных осадков Тихого океана. Радиогенный свинец Земли представляет собой разницу между изотопным составом современного свинца и первичного свинца (табл. 29).

Таблица 29

Изотопный состав свинца разного происхождения

Свинец	^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb	Отношение $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ в радиогенном свинце
Современный	1,00	19,04	15,69	39,00	—
Первичный	1,00	9,56	10,42	29,71	—
Радиогенный	—	9,48	5,47	9,29	0,578

Вычисление возраста t можно произвести по формуле

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}} = \frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \cdot \frac{e^{\lambda_{235}t} - 1}{e^{\lambda_{238}t} - 1},$$

где $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ — отношение в радиогенном свинце;
 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ — современное отношение изотопов урана, равное 1/137,8.

Подставляя данные табл. 29 в формулу, получим возраст 4526 млн. лет. Следует отметить, что большая часть свинца каменных метеоритов дает возраст в пределах 4500—4600 млн. лет. Такие же цифры получают и при определении возраста этих образований стронциевым и аргоновым методами.

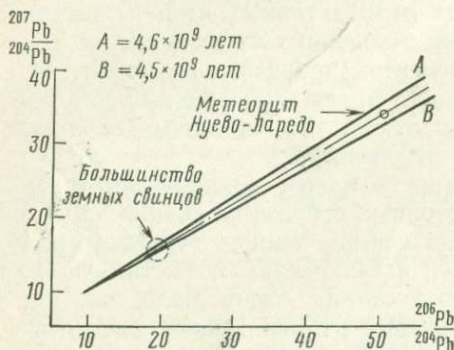


Рис. 28. Изохрона возраста Земли

Возраст можно вычислить графически, методом изохрон — прямых, наклон которых к оси абсцисс является функцией возраста. На рис. 28 изображен график с двумя изохронами, соответствующими возрастам 4500 и 4600 млн. лет. Точки изотопных соотношений $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ земной коры, каменных метеоритов и лунного грунта попадают между этими двумя изохронами. Такое совпадение не может быть случайным и поэтому следует считать,

что возраст 4550 ± 50 млн. лет соответствует времени завершения формирования Земли, Луны и родоначальных метеоритных тел.

Если приблизительно вычисленный возраст тяжелых элементов — 5000 млн. лет., то можно считать, что формирование Земли и других планет солнечной системы происходило 4550—5000 млн. лет. тому назад. Если же учесть данные о времени окончания ядерного синтеза по накоплению ^{129}Xe в каменных метеоритах Δt (см. рис. 16), то образование планет можно отнести к интервалу времени 4550—4750 млн. лет тому назад.

Шкала абсолютной геохронологии представляет собой шкалу естественноисторического развития земной коры, выраженную в числовых единицах времени. Задача создания абсолютной геохронологии заключается в первую очередь в том, чтобы выяснить длительность тех эр и периодов в истории Земли, которые ранее были установлены по чисто геологическим и палеонтологическим данным.

В СССР работы по геохронологии координируются Комиссией по определению абсолютного возраста геологических формаций Академии наук СССР. Советские ученые провели большую работу по составлению шкалы абсолютной геохронологии той части геологической истории, которая начинается с палеозойской эры.

В настоящее время на основании полученных достоверных радиологических данных мы можем выделить различные типы шкал абсолютной геохронологии, охватывающие разные отрезки истории Земли (рис. 29).

Шкала I, выраженная в миллиардах лет, охватывает как геологическое, так и космическое время. На шкале отмечены четыре даты: возраст тяжелых атомных ядер, возраст Земли, возраст древнейших известных пород и начало палеозоя.

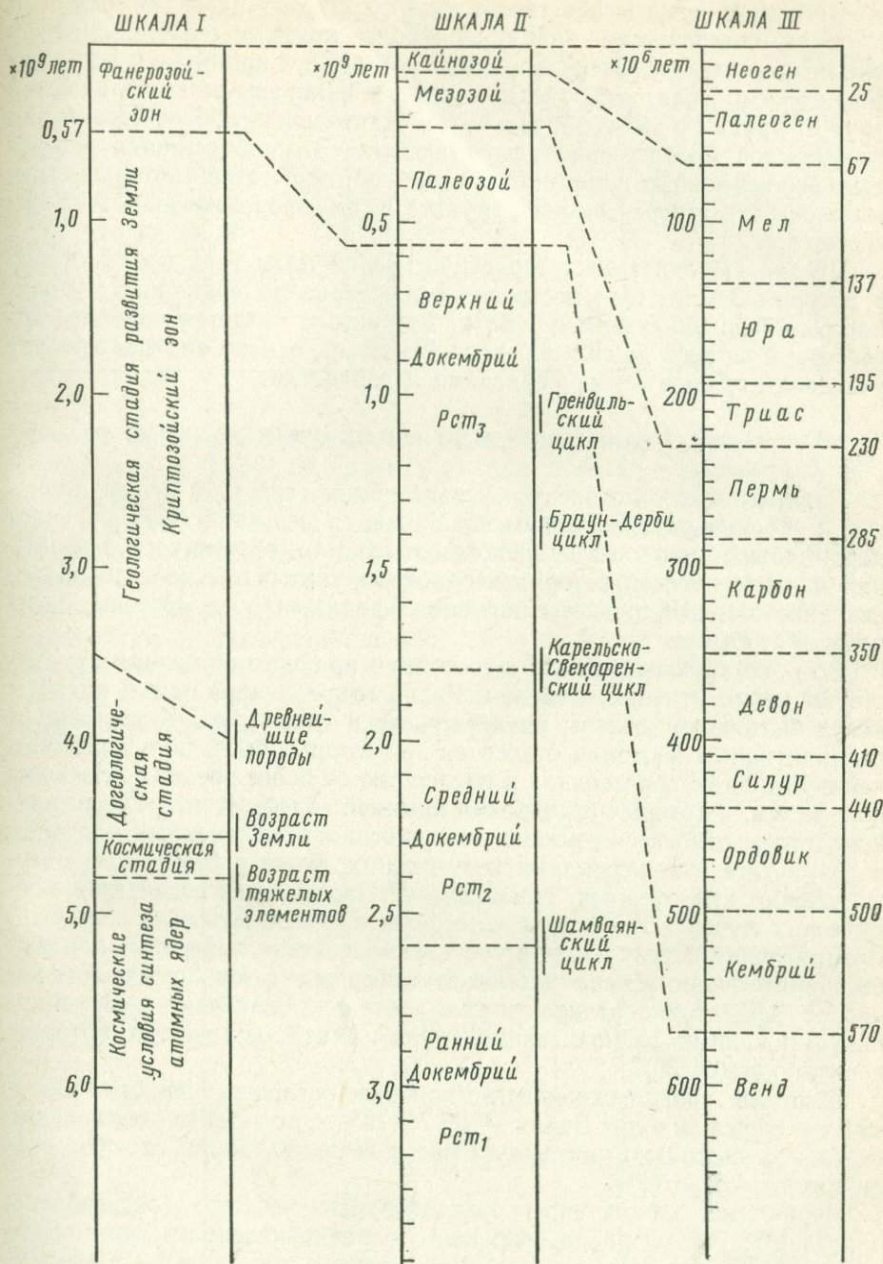


Рис. 29. Различные типы шкал абсолютной геохронологии, охватывающие разные отрезки истории Земли

Шкала II охватывает геологическую стадию развития Земли и отражает геологические эры как наиболее крупные геохронологические подразделения. Очевидно, что выделенные и принятые в прошлом веке кайнозойская, мезозойская и палеозойская эры резко отличаются друг от друга по своей длительности. Длительность более древних эр оказывается прогрессивно возрастающей. Это объясняется скоростью эволюционных изменений организмов, по остаткам которых были выделены стратиграфические группы и их производные — геологические эры.

Шкала III охватывает геологические периоды трех последних эр в истории Земли. Она построена по материалам советских ученых, которые были обобщены в 1964 г. Эта шкала является наиболее достоверной из всех до сих пор предложенных, однако она еще требует уточнений границ между периодами и доработки.

РАДИОАКТИВНОСТЬ ЗЕМЛИ И РАДИОГЕННОЕ ТЕПЛО

Радиоактивность относится к важнейшим свойствам нашей планеты, к коренным и глубоким свойствам ее вещества. При решении кардинальных вопросов происхождения Земли, ее химической эволюции и геологической истории необходимо учитывать свойство радиоактивности нашей планеты наравне с данными о ее составе, плотности и строении.

Во всех оболочках Земли в состоянии крайнего рассеяния присутствуют радиоактивные элементы. Радиоактивные ядра нашей планеты могут быть подразделены на первичные и вторичные. К первичным радиоактивным изотопам относятся те, которые были получены Землей в период ее образования в наследство от более древних космических систем, в которых происходил ядерный синтез. К вторичным радиоизотопам относятся изотопы, возникающие в современных условиях в результате взаимодействия космических лучей с атомами преимущественно атмосферных газов Земли. Процесс взаимодействия космических лучей с веществом атмосферы в общем довольно сложный. Возникающие в результате этого взаимодействия нейтроны, попадая беспрепятственно в ядра атомов атмосферных газов, производят наиболее эффективно радиоактивные изотопы. Возникают нейтронно-индуцированные радиоактивные ядра, общее количество которых невелико (табл. 30).

Если мы сравним количество наиболее распространенного ^{10}Be — 430 т с общей массой Земли — $5,974 \cdot 10^{21}$ т, то станет совершенно очевидно, насколько ничтожную массу вещества Земли составляют вторичные радиоизотопы.

Первичные естественные радиоактивные изотопы представлены в табл. 31. Рассматривая современную радиоактивность Земли и ее оболочек, мы остановимся только на главных радиоактивных элементах — уране, тории и калии, ибо радиоактивность остальных очень слабая и вызывает очень небольшой термический эффект.

Определение радиоактивности горных пород показало, что радиоактивные элементы присутствуют в них повсеместно. Однако распре-

Общее количество нейтронно-индуцированных радиоактивных ядер на Земле (по Лолу)

Изотоп	Период полураспада	Общее количество
^3H — тритий	12,3 лет	3,5 кг
^{10}Be — радисбериллий	2,7 млн. лет	430 т
^{14}C — радиоуглерод	5730 лет	54 т
^{22}Na — радионатрий	2,6 лет	1,2 кг
^{26}Al — радиоалюминий	0,74 млн. лет	1,7 т
^{32}Si — радиокремний	700 лет	1 кг
^{38}Cl — радиохлор	0,31 млн. лет	15 т
^{39}Ar — радиоаргон	260 лет	22 кг

деление U, Th и K в горных породах неравномерно. Наибольшим содержанием U, Th, K отличаются кислые породы — гранитоиды. Наименьшая их концентрация обнаружена в глубинных ультраосновных породах. В общем, данные определений показывают, что радиоэлементы сосредоточены преимущественно в алюмосиликатной коре, значительно ниже их концентрация в мантии и совершенно ничтожная концентрация в ядре. На заре первых исследований радиоактивности горных пород было установлено, что если бы во всем объеме Земли концентрация радиоэлементов была бы такой, как в коре, то Земля имела бы высокую температуру и большая часть ее находилась бы в расплавленном состоянии. Следовательно, хотя недра Земли остаются

Таблица 31

Первичные радиоактивные элементы Земли

Радиоактивный элемент	Тип распада	Период полураспада, лет	Распространенность изотопа	Стабильный продукт
^{238}U	α, β	$4,51 \cdot 10^9$	99,28	$^{206}\text{Pb}, ^4\text{He}$
^{235}U	α, β	$7,13 \cdot 10^8$	0,71	$^{207}\text{Pb}, ^4\text{He}$
^{232}Th	α, β	$1,39 \cdot 10^{10}$	100,0	$^{208}\text{Pb}, ^4\text{He}$
^{40}K	β, K	$1,27 \cdot 10^9$	0,012	$^{40}\text{Ca}, ^{40}\text{Ar}$
^{50}V	β, K	$6 \cdot 10^{15}$	0,24	$^{50}\text{Cr}, ^{50}\text{Ti}$
^{87}Rb	β	$5 \cdot 10^{10}$	27,8	^{87}Sr
^{115}In	β	$5 \cdot 10^{14}$	95,7	^{115}Sn
^{123}Te	K	$1,2 \cdot 10^{13}$	0,87	^{123}Sb
^{138}La	K, β	$1,1 \cdot 10^{11}$	0,089	$^{138}\text{Ba}, ^{138}\text{Ce}$
^{142}Ce	α	$5 \cdot 10^{15}$	11,07	^{138}Ba
^{144}Nd	α	$2,4 \cdot 10^{15}$	23,85	^{140}Ce
^{152}Sm	α	$1,1 \cdot 10^{11}$	14,97	^{148}Nd
^{152}Gd	α	$1,1 \cdot 10^{14}$	0,20	^{148}Sm
^{176}Lu	β	$3 \cdot 10^{10}$	2,59	^{176}Hf
^{174}Hf	α	$2 \cdot 10^{15}$	0,18	^{170}Yb
^{187}Re	β	$6 \cdot 10^{10}$	62,9	^{187}Os

ся недоступными, но тепловое состояние нашей планеты указывает, что радиоактивность сосредоточена преимущественно в периферических частях ее и по направлению к центру быстро убывает.

Принципиально важным для выяснения роли радиоактивности в качестве источника земного тепла имеет общая оценка радиоактивности Земли — планеты в целом. Эта оценка основывается главным образом на различных более или менее вероятных предположениях и допущениях относительно сходства состава Земли с метеоритами. На основе данных по содержанию урана, тория и калия в метеоритах разного типа можно произвести соответствующие расчеты средней радиоактивности земного материала. Радиоактивность земного шара по разным авторам характеризуется величинами от 0,93 до $10,0 \times 10^{-8}$ г/г урана, от 4 до $30 \cdot 10^{-8}$ г/г тория и от 0,23 до $1,5 \cdot 10^{-3}$ г/г калия.

При радиоактивном распаде кинетическая энергия α -, β - частиц, ядер отдачи и γ -излучения превращается в тепловую энергию. Следовательно, если в системе вещества присутствуют радиоэлементы, то за счет их происходит непрерывное выделение тепла, повышающее температуру данного тела. Таким телом и является наша Земля как в целом, так и в отдельных своих частях.

Удельное количество энергии, выделяемое каждым радиоактивным элементом в течение года, характеризуется следующими данными:

Элемент	МэВ/атом	Дж/г·год
^{238}U	47,4	2,97
^{235}U	45,2	18,00
U (общий)	—	3,06
^{232}Th	39,8	0,84
^{40}K	0,71	0,92
K (общий)	—	$103 \cdot 10^{-6}$

В табл. 32 дана оценка радиоактивной генерации тепла для различных моделей радиоактивной Земли.

Каково же значение радиогенного тепла в современном тепловом состоянии Земли? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо прежде

Таблица 32

Выделение радиогенного тепла в разных моделях радиоактивной Земли

Автор радиоактивной модели Земли	Выделение тепла радиоэлементами, $\mu\text{ Дж/год}$ на 1 г вещества Земли				Для всей Земли в целом, $\mu\text{ Дж/год}$
	U	Th	K	Всего	
Е. Любимова: вариант А	2,85	2,34	16,75	21,94	12,98
вариант Б	30,56	25,12	16,75	72,43	44,5
Г. Войткевич	11,93	12,14	3,77	27,84	16,7
Б. Левин	15,28	16,75	10,05	42,08	25,1
Г. Юри	3,43	3,18	9,21	15,82	9,6
Г. Вассербург	7,75	6,99	2,51	17,25	10,5
Д. Шоу: хондритовая модель	3,35	3,35	9,25	15,95	9,6
углисто-хондритовая модель	7,28	5,40	4,60	17,28	10,2
ахондритовая модель	15,28	16,75	3,85	35,88	21,6

учесть, какую величину тепла теряет наша планета ежегодно, рассеивая его в мировое пространство.

Расход тепла осуществляется тепловым потоком, идущим из глубин планеты к ее поверхности, а также такими активными процессами, как вулканизм, гидротермальная деятельность, тектонические движения. По мнению геофизиков, Земля теряет свое тепло преимущественно путем проводимости. Остальные явления играют подчиненную роль. Оценка тепловых потоков производится на основе измерения геотермического градиента dt/ds в скважинах и коэффициента теплопроводности проходимых скважинами горных пород. Тепловой поток dQ рассчитывают по формуле

$$dQ = k \frac{dt}{ds}.$$

Среднее значение k для горных пород равно $0,025$ Дж/см·с, $\frac{dt}{ds}$ — геотермический градиент в пределах $10 - 40^\circ\text{C}/\text{км}$. Основываясь на сотнях измерений тепловых потоков в разных точках земного шара, включая дно океанов, подсчитали, что Земля ежегодно теряет $7,95 \cdot 10^{20}$ Дж. Если мы обратимся к данным табл. 37, то увидим, что радиоактивная генерация тепла $9,6 - 44,5 \cdot 10^{20}$ Дж в год имеет тот же порядок и в общем несколько превышает потерю даже для моделей с минимальной концентрацией радиоактивных веществ (например, модель Г. Юри). Следовательно, *радиоактивность играет ведущую роль в современном тепловом балансе нашей планеты*. Радиоактивность представляет собой мощный энергетический фактор, способный повышать температуру глубоких недр Земли. Такое заключение вытекало из первых определений радиоактивности земного материала, проведенных Р. Стреттом и Дж. Джоли еще в начале XX века. Наиболее ярко оно выражено В. И. Вернадским, который писал, что «количество создаваемой радиоактивным процессом тепловой энергии не только достаточно для того, чтобы объяснить потерю Землей тепла и все динамические и морфогеологические воздействия внутренней энергии планеты на ее поверхность — земную кору, но и для того, чтобы поднять ее температуру».

Следует, однако, добавить, что в далеком прошлом радиоактивность Земли была более высокой, чем сейчас. Это, естественно, вытекает из самого экспоненциального закона радиоактивного распада. Поскольку выделение каждым радиоактивным элементом тепла пропорционально его количеству, то мы можем написать:

$$q = q_t e^{\lambda t},$$

где q_t — выделение тепла данным радиоэлементом в современную эпоху и q — выделение им тепла t лет тому назад.

Характер изменения радиогенного тепла для одной из радиоактивных моделей Земли (Войткевич, 1956) представлен на рис. 30. По данным рисунка видим, что в начальные стадии развития Земля получа-

ла в 4—5 раз больше радиогенного тепла, чем в современную эпоху от распада ^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th и ^{40}K . 3—4,5 млрд. лет тому назад основными источниками радиогенного тепла Земли были изотопы ^{40}K и ^{235}U , в современную эпоху главная роль принадлежит ^{232}Th и ^{238}U .

Однако радиоактивность далекого прошлого Земли не ограничивалась только повышенным содержанием ^{40}K , ^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th .

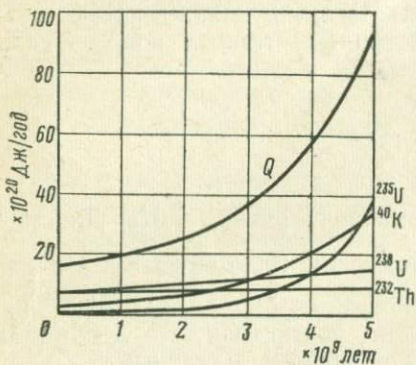


Рис. 30. Выделение радиогенного тепла в прошлом для одной из радиоактивных моделей Земли (по Войткевичу, 1956)

Мы имеем данные (частично рассмотренные выше) о присутствии в то далекое время в телах солнечной системы некоторых относительно недолговечных радиоактивных изотопов с периодами полураспада 10^6 — 10^8 лет, возникших в эпоху ядерного синтеза тяжелых элементов.

Вещество солнечной системы сразу после окончания процессов ядерного синтеза содержало много радиоактивных изотопов. Но большинство их распалось очень быстро, и только ядра с полупериодом свыше 10^6 лет могли войти в состав ранних планет, астероидов и Земли, и в этих телах дожить «свои последние» дни, как доживают их

ныне сохранившиеся изотопы, например ^{40}K и ^{235}U . Некоторые свойства радиоактивных изотопов с периодом полураспада 10^6 лет и выше, определившие радиоактивность молодой Земли, представлены в табл. 33.

В настоящее время присутствие в прошлом некоторых из перечисленных в табл. 33 изотопов в составе Земли можно считать доказанным. В древних метеоритах, как уже отмечалось, обнаружены следы распада ^{244}Pu и ^{129}I по изотопному составу ксенона и по трекам осколочного деления ^{244}Pu . Д. Гоффман, Ф. Лоуренс, Дж. Мюртер и Ф. Рорке (Hoffman, 1971) масс-спектрометрическим методом обнаружили ничтожные следы плутония-244 в докембрийском минерале бастнезите, что, однако, нуждается в подтверждении.

Изучение ископаемых треков от осколочного деления в некоторых метеоритах и лунной пыли, выполненное группой индийских ученых во главе с Н. Бандари (1971), показало, что даже некоторые сверхтяжелые трансурановые элементы ($Z = 114$, $Z = 126$) присутствовали в них после их затвердения (см. рис. 17).

В связи с вышеизложенным мы имеем право допустить, что присутствие в составе молодой Земли даже незначительных количеств быстро вымирающих радиоактивных изотопов могло быть важной причиной ее внутреннего радиоактивного нагрева (наряду с повышенным против современного количеством ^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th и ^{40}K , о которых знаем значительно больше). Для сравнения приведем данные

о выделении энергии ^{238}U и некоторых вымерших радиоактивных изотопов:

Изотопы	Энергия, Дж/г
^{238}U	2,97
^{244}Pu	50,36
^{247}Cm	279,7
^{129}I	4,53

Таблица 33

Свойства некоторых радиоактивных изотопов

Радиоактивный изотоп	Период полураспада, лет	Тип распада	Продукты распада	
			стабильный изотоп	распространенность в элементе, %
^{107}Pd	$7 \cdot 10^6$	β	^{10}Ag	51,35
^{129}I	$17,2 \cdot 10^6$	β	^{129}Xe	26,44
^{146}Sm	$50 \cdot 10^6$	α	^{142}Nd	27,13
^{205}Pb	$50 \cdot 10^6$	E	^{205}Tl	70,50
^{236}U	$23,9 \cdot 10^6$	α	$^{232}\text{Th}1$	100,00
^{244}Pu	$82 \cdot 10^6$	α и осколочное деление	$^{131-136}\text{Xe}$	67,38
^{247}Cm	$16,4 \cdot 10^6$			

¹ Является радиоактивным с большим периодом полураспада, $T = 1,39 \cdot 10^{10}$ лет.

Приведенные значения позволяют говорить о том, что если бы в молодой Земле концентрация ^{244}Pu , ^{247}Cm , ^{129}I , вместе взятых, была бы на два порядка ниже, чем концентрация урана, то и в этом случае *атомная энергия их распада была бы соизмеримой с энергией распада самого урана*. Однако пока мы еще не можем количественно вычислить первоначальное содержание вымерших изотопов в материале молодой Земли и производимый ими термический эффект. Не исключена возможность, что радиоактивный нагрев определялся распадом ^{10}Be и ^{26}Al , возникших в результате солнечного протонного облучения рассеянного вещества, из которого возникли планеты.

Таким образом, термическая история Земли и других тел солнечной системы связана не только с распадом U, Th, ^{40}K , но также и с распадом вымерших радиоактивных изотопов. Следы бывшего существования вымерших радиоактивных изотопов в веществе Земли, Луны и метеоритов только недавно стали самостоятельно и обстоятельно изучаться. Дальнейшее их изучение откроет нам много нового из истории формирования Земли.

Литература

- Буллен К. Е. Введение в теоретическую сейсмологию. М., «Мир», 1966.
 Ботт М. Внутреннее строение Земли. М., «Мир», 1974.
 Войткевич Г. В. Проблемы радиогеологии. М., Госгеолтехиздат, 1961.

- Войткевич Г. В. Возраст Земли и геологическое летоисчисление. М., «Наука», 1965.
- Гутенберг Б. Физика земных недр. М., ИЛ, 1963.
- Джеффрис Г. Земля, ее происхождение, история и строение. М., ИЛ, 1960.
- Капустинский А. Ф. К теории Земли. Вопросы геохимии и минералогии. М., Изд-во АН СССР, 1956.
- Магницкий В. А. Внутреннее строение и физика Земли. М., «Недра», 1965.
- Стейси Ф. Физика Земли. М., «Мир», 1972.
- Haddon R. A. W. and Bullen K. E. A Earth model incorporating free oscillation data. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* v. 2, № 1, 1969.
- Kawai N., Inokuti Y. Low temperature melting of under very high pressure and the cores of the planets. *Earth and Planetary Science Letters* v. 3, № 5, 1968.
- Murthy R. and Hall H. T. The chemical composition of the earth—s core: possibly sulphur in core. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* v. 2 № 4, 1970.

ЧАСТЬ II

ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕОСФЕР

Глава V ЛИТОСФЕРА

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ СТРОЕНИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ

Понятие *земная кора*, получившее столь широкое распространение в геологических науках, тесным образом связано с представлениями о застывшей коре некогда расплавленной планеты. В настоящее время под этим названием подразумевают верхний твердый слой Земли, который располагается между поверхностью и сейсмической границей Мохоровичича. Земная кора представляет собой наиболее активный слой твердого тела Земли — сферу деятельности тектонических и магматических процессов.

Строение земной коры отражается в рельефе ее поверхности. Бросается в глаза резкая асимметричность строения поверхности Земли, разделение ее рельефа на две основные части — океаническую и континентальную. Океаническое полушарие занято Тихим океаном, площадь которого (165,2 млн. км²) превышает площадь всех материков, вместе взятых (148,9 млн. км²).

Вся сумма наших знаний по геологии и геофизике свидетельствует о том, что дно океанов и континенты — это структуры ведущего планетарного значения. Отличаются они друг от друга строением земной коры, ее составом (химическим и петрографическим) и ходом геологического развития. Асимметричный характер лика Земли поэтому нельзя считать случайным.

Мощность земной коры в области материков и океанического дна неодинакова. Под материками мощность земной коры в среднем 35—40 км, местами она уменьшается до 20 км, а в горных складчатых районах возрастает до 75—80 км. Под океанами земная кора тоньше и варьирует в пределах 10—20 км, включая слой воды.

Земная кора в общем имеет слоистое строение, и состоит она из трех комплексов горных пород: осадочных, магматических и мета-

морфических. Геосферы, сложенные этими породами, имеют прерывистый характер. Так, в области развития докембрийских щитов часто отсутствуют осадочные породы.

Наблюдаемая часть земной коры в пределах континентов по своему составу приближается к граниту, поэтому мы можем говорить о *гранито-осадочно-метаморфическом слое* земной коры как наиболее изученном. У основания раздела Мохоровичича состав земной коры меняется и гранитный материал по сейсмическим данным заменяется более плотным материалом, соответствующим по составу базальту. Нижний слой земной коры принято называть *базальтовым*. Название «базальтовый слой» носит условный характер, поскольку в состав земной коры входят и другие породы основного характера —

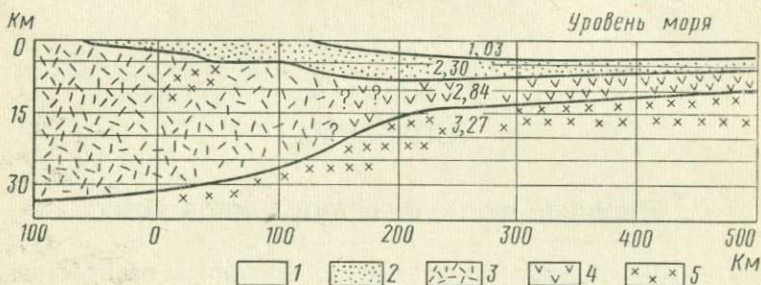


Рис. 31. Строение земной коры. Переход от материкового типа коры к океаническому в районе Атлантического побережья Северной Америки (по данным сейсмоки и гравиметрии):

1 — вода, 2 — осадки, 3 — консолидированная континентальная кора, 4 — консолидированная океаническая кора, 5 — мантия. Цифры — плотность материала

типа амфиболитов и габбро. Таким образом, земная кора состоит из двух основных слоев: гранитного (гранитно-метаморфического) и подстилающего его базальтового слоя. На дне океанов, за исключением краевых частей, прилегающих к материкам, гранитный слой полностью отсутствует, и земная кора состоит только из одного базальтового слоя. Переход от коры континентального типа к коре океанического типа представлен на рис. 31.

Последние геофизические данные показывают, что существенные различия материковых и океанических областей простираются не только до сейсмической границы Мохоровичича (максимум 80 км), но и достигают глубин порядка нескольких сот километров.

Очевидно, что плотность горных пород дна океанических бассейнов в среднем превосходит плотность континентальных пород. Реальная разница в средней плотности должна существовать между колонками под материками и под океанами до большой глубины. Измерения гравитационного поля на больших высотах с помощью искусственных спутников Земли показали, что в общем сила тяжести над материками такая же, как над океанами. Отсюда следует, что масса, приходящаяся на единицу площади под поверхностью океана, такая же, как и

под поверхностью суши, несмотря на большую разницу в плотности в пределах земной коры. Поэтому только различие плотностей глубоко погруженного материала может компенсировать наблюдаемое различие в плотности вблизи поверхности.

Геотермические измерения показали, что в среднем поверхностные потоки тепла в континентальных областях равны тепловым потокам через океаническое дно. Однако мощная континентальная кора содержит больше радиоактивных элементов, чем тонкая базальтовая океаническая кора. Поэтому равенство тепловых потоков дна океана и суши может быть связано только с различной радиоактивностью материала мантии под океанами и под континентами, т. е. верхняя мантия под океанами должна быть более радиоактивной, чем под континентами. По мнению Г. Мак-Дональда (1964), различие радиоактивности достигает глубин порядка сотен километров. Следует также добавить, что расположение глубокофокусных землетрясений приурочено к границам океан—континент на глубинах 700—800 км.

Таким образом, данные гравиметрии, тепловых потоков и сейсмологии указывают вполне определенно, что континентальные структуры простираются до глубин порядка 500 — 800 км.

Равенство тепловых потоков суши и океанического дна приводит к очень важным геофизическим и геохимическим следствиям: континентальная кора сформировалась в результате дифференциации материала мантии в вертикальном направлении, крупный горизонтальный перенос вещества играл небольшую роль. В то же время локализация материковых масс в одном из полушарий планеты свидетельствует о том, что сам процесс дифференциации мантии имел одностороннюю направленность в пространстве. Следует считать, что асимметричный лик Земли в общем определен глубинными процессами, которые имели место на самых ранних этапах истории планеты.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗЕМНОЙ КОРЫ

Наиболее достоверные данные о химическом составе земной коры относятся к ее континентальной части. Хорошо изучен также химический состав основных горных пород (габбро, базальтов), которые, естественно, рассматриваются как материал базальтового нижнего слоя земной коры. При расчете среднего химического состава всей земной коры обычно принимают определенную пропорцию кислого (гранитного) и основного (базальтового) материала. В частности, А. П. Виноградов (1962) считал, что вероятнее всего земная кора представляет смесь кислых и основных пород в пропорции 2 : 1. А. Полдверт (1955) допускал, что 40,8% земной коры составляет гранодиорит, 10,3% — диорит и андезит и 48,9% — базальт и толеит. Отсюда следует, что расчеты состава земной коры носят несколько приближенный характер, несмотря на хорошую информацию относительно среднего химического состава горных пород различного типа. Чем более распространен элемент, тем более достоверные данные мы имеем о его относительном содержании в горных породах.

Средняя распространенность химических элементов в земной коре (массовые %)

№	Элемент	Ф. Кларк и Г. Вашингтон, 1924	А. Е. Ферсман, 1933—1939	А. Виноградов, 1962	Р. Тейлор, 1964
1	H	0,88	1,00	—	—
2	He	—	$1 \cdot 10^{-6}$	—	—
3	Li	0,004	0,005	0,0032	0,0020
4	Be	0,001	0,0004	0,00038	0,00028
5	B	0,001	0,005	0,0012	0,001
6	C	0,087	0,35	0,023	0,02
7	N	0,03	0,04	0,0019	0,002
8	O	49,52	49,13	47,0	46,40
9	F	0,027	0,08	0,066	0,0625
10	Ne	—	5,10	—	—
11	Na	2,64	2,40	2,50	2,36
12	Mg	1,94	2,35	1,87	2,33
13	Al	7,51	7,45	8,05	8,23
14	Si	25,75	26,00	29,50	28,15
15	P	0,12	0,12	0,093	0,105
16	S	0,048	0,10	0,047	0,026
17	Cl	0,19	0,20	0,017	0,013
18	Ar	—	$4 \cdot 10^{-4}$	—	—
19	K	2,40	2,35	2,50	2,09
20	Ca	3,39	3,25	2,96	4,15
21	Sc	$n \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,0022
22	Ti	0,58	0,61	0,45	0,57
23	V	0,016	0,02	0,009	0,0135
24	Cr	0,033	0,03	0,083	0,010
25	Mn	0,08	0,10	0,10	0,095
26	Fe	4,70	4,20	4,65	5,63
27	Co	0,01	0,002	0,0018	0,0025
28	Ni	0,018	0,01	0,0058	0,0075
29	Cu	0,01	0,01	0,0047	0,0055
30	Zn	0,004	0,02	0,0083	0,007
31	Ga	$n \cdot 10^{-9}$	0,0001	0,0019	0,0015
32	Ge	$n \cdot 10^{-9}$	0,0004	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
33	As	$n \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
34	Se	$n \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
35	Br	$n \cdot 10^{-4}$	0,001	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
36	Kr	—	$2 \cdot 10^{-8}$	—	—
37	Rb	$n \cdot 10^{-3}$	0,008	0,015	0,009
38	Sr	0,017	0,035	0,034	0,0375
39	Y	—	$5 \cdot 10^{-3}$	0,0029	0,0033
40	Zr	0,023	0,025	0,017	0,0165
41	Nb	—	$3,2 \cdot 10^{-5}$	0,002	0,002
42	Mo	$n \cdot 10^{-4}$	0,001	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
43	Tc	—	—	—	—
44	Ru	$n \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-6}$	—	—
45	Rh	$n \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-6}$	—	—
46	Pd	$n \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	—
47	Ag	$n \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$
48	Cd	$n \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
49	In	$n \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
50	Sn	$n \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
51	Sb	$n \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$

№	Элемент	Ф. Кларк и Г. Вашингтон, 1924	А. Е. Ферсман, 1933—1939	А. Виноградов, 1962	Р. Тейлор, 1964
52	Te	$n \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	—
53	I	$n \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$
54	Xe	—	$3 \cdot 10^{-9}$	—	—
55	Cs	$n \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
56	Ba	0,047	0,05	0,065	0,0425
57	La	—	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
58	Ce	—	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$
59	Pr	—	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$
60	Nd	—	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
61	Pm	—	—	—	—
62	Sm	—	$7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
63	Eu	—	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
64	Gd	—	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$
65	Tb	—	$1 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$
66	Dy	—	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
67	Ho	—	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
68	Er	—	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
69	Tm	—	$1 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$
70	Yb	—	$8 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
71	Lu	—	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
72	Hf	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
73	Ta	—	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
74	W	$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
75	Re	—	$1 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-8}$	—
76	Os	$n \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-6}$	—	—
77	Ir	$n \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-6}$	—	—
78	Pt	$n \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-5}$	—	—
79	Au	$n \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$
80	Hg	$n \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$
81	Tl	$n \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
82	Pb	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$
83	Bi	$n \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
84	Po	—	$5 \cdot 10^{-6}$	—	—
85	At	—	—	—	—
86	Rn	—	—	—	—
87	Fr	—	—	—	—
88	Ra	$n \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$	—	—
89	Ac	—	—	—	—
90	Th	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$
91	Pa	—	$7 \cdot 10^{-11}$	—	—
92	U	$8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$

Первые обоснованные числа, характеризующие распространенность элементов земной коры, были даны Ф. Кларком, который провел огромное число анализов горных пород. В связи с этим по инициативе А. Е. Ферсмана в геохимию было введено понятие о кларке — среднем содержании какого-либо элемента в природной системе.

Различают кларки массовые, атомные и объемные. Массовые кларки — это числа среднего содержания элементов, выраженные в единицах массы, в массовых процентах или в граммах на грамм породы.

В зарубежной литературе для оценки распространенности элементов часто принимают единицу р. р. м. (part per million) — одна часть на миллион, что соответствует 10^{-6} г/г материала. Атомные кларки, впервые подсчитанные для земной коры А. Е. Ферсманом, выражают процентные количества числа атомов элементов. Объемные кларки показывают, какой объем в процентах занимает данный элемент. Они впервые были подсчитаны В. М. Гольдшмидтом. В основу подсчетов были положены размеры ионных радиусов важнейших порообразующих элементов.

В результате многолетней работы разных исследователей в настоящее время собран огромный аналитический материал, характеризующий состав земной коры. Установление средних содержаний элемен-

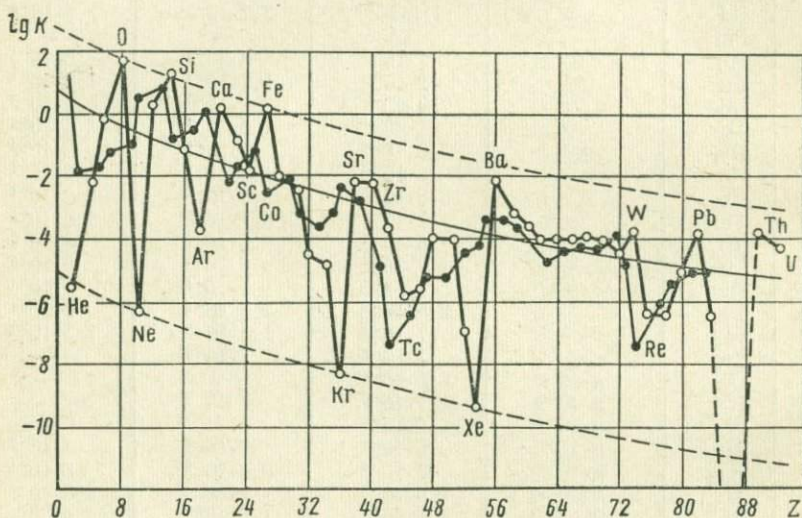


Рис. 32. Логарифмы атомных кларков элементов земной коры

тов шло по двум направлениям: 1) путем отбора многочисленных анализов горных пород с учетом их распространения; по такому пути шли Ф. Кларк и Г. Вашингтон, а затем и другие исследователи; Кларк и Вашингтон считали, что верхний 16-километровый слой земной коры состоит на 95% из пород изверженных, 4% — метаморфических и 1% — осадочных; 2) путем составления искусственных смесей из горных пород соответственно их распространению в земной коре и их тщательного анализа. По второму пути определения средних содержаний элементов шли И. и В. Ноддаки и Г. Хевеши.

В табл. 34 приведены наиболее существенные данные средней распространенности химических элементов в земной коре, полученные в разное время Ф. Кларком и Г. Вашингтоном, А. Е. Ферсманом, А. П. Виноградовым и Р. Тейлором. Следует отметить, что данные Ф. Кларка и Г. Вашингтона относятся к верхнему 16-километровому слою земной коры, данные А. П. Виноградова и Р. Тейлора — к

составу всей земной коры в современном понимании. Данные последних двух авторов следует считать более достоверными, особенно в отношении редких элементов.

Для более наглядного изображения особенностей распространения элементов А. Е. Ферсман построил полулогарифмический график, на котором на оси абсцисс отложены порядковые номера элементов Z , а на оси ординат логарифмы их атомных кларков (рис. 32). Анализ графика, а также данных табл. 39 позволяет выявить главные закономерности средней распространенности элементов в земной коре. Они сводятся к следующему:

1. Распространенность химических элементов в земной коре характеризуется большими контрастами, причем если сравнить кларки наиболее и наименее распространенных элементов, не считая элементов радиоактивных, то увидим, что колебания в распространении достигают 10^{10} .

2. Преобладают в земной коре немногие элементы. Всего восемь элементов являются главными строителями литосферы: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg.

3. Ведущий химический элемент литосферы — кислород, составляющий едва ли не половину ее массы. Массовый кларк кислорода оценивается в пределах 46,4 — 49%. Его атомный кларк по А. Ферсману — 53,3%, а объемный кларк по В. Гольдшмидту — 92%. Эти цифры являются отражением больших размеров иона кислорода O^{2-} .

4. Сравнение распространенности элементов в земной коре с их положением в периодической системе показывает, что с увеличением порядкового номера Z распространенность элемента неравномерно убывает. Преобладающее значение в земной коре имеют элементы легкие с низкими атомными весами и небольшими порядковыми номерами. Эта особенность состава коры была отмечена еще Д. И. Менделеевым, который указал на большую относительную распространенность элементов начальных периодов своей таблицы. Наиболее распространенные элементы в общем ограничиваются $Z = 28$, более тяжелые элементы составляют ничтожную часть земной коры.

5. Среди элементов земной коры можно выделить те, которые обнаруживают особые контрасты распространения. Следуя А. Е. Ферсману, их можно разделить на *избыточные* — дающие пики вверх на полулогарифмической кривой кларков, и элементы *недостаточные*, дающие пики вниз. К избыточным можно отнести O, Si, Al, K, Ca, Fe, Sr, Zr, Sn, Ba, Pb, к недостаточным — инертные газы He, Ne, Ar, Kr, Xe, затем Li, Be, B, Sc, Ge, Se, Ra, Rh, Pd, Te, Re, Os, Ir, Pt, Au.

6. В распространении элементов земной коры отчетливо выступает значение четности как по величине порядкового номера Z , так и по значению массового числа ведущего изотопа. Как известно, эта зависимость была сформулирована как правило Гаркинса — Оддо: четный элемент в периодической системе более распространен, чем соседний нечетный. Однако эта зависимость среди элементов земной коры выражена менее резко, чем в метеоритном материале.

7. Среди избыточных элементов земной коры особенно преобладают те, доминирующий изотоп которых построен по типу $4n$, например: ^{16}O ,

^{24}Mg , ^{28}Si , ^{40}Ca , ^{56}Fe , ^{88}Sr , ^{90}Zr , ^{120}Sn , ^{138}Ba , ^{208}Pb . Большинство из этих изотопов являются магическими. Вне значения магических чисел остаются только ^{24}Mg , ^{28}Si , ^{56}Fe .

По оценке А. Ферсмана, изотопы типа $4n$ составляют 86,30% массы земной коры, 12,7% веса коры составляют изотопы типа $4n + 3$ и лишь 1% приходится на изотопы $4n + 1$ и $4n + 2$.

Нетрудно заметить, что во многих случаях закономерности распространения элементов в земной коре в общем повторяют закономерности, установленные для космического вещества нашей Галактики. Однако имеются и некоторые отчетливо выраженные различия. Так, по сравнению с каменными метеоритами, наиболее близкими по составу к Земле телами (в частности, эвкриты), в земной коре относительно больше O, Si, Al, Na, K и меньше S, Fe, Ni, Cr, Mg. В земной коре правило Гаркинса проявляется менее отчетливо. По сравнению с составом Солнца и больших внешних планет в земной коре, как и на Земле в целом, наблюдается резкий дефицит легких газов H, He, N, Ne.

Отмеченные различия в составе земной коры и ближайших космических тел солнечной системы связаны с разной их историей. В период своего образования наша планета либо потеряла легкие газы, либо сформировалась из вещества, лишенного их значительных количеств.

Земная кора — наиболее легкая оболочка твердого тела планеты, продукт дифференциации ее мантии с ведущим значением кислорода как главного аниона, способствующего концентрации наиболее типичных оксифильных (литофильных) элементов. Последнее главным образом и определило повышенную концентрацию в земной коре таких нечетных элементов, как Na, K, Al, по сравнению с мантией и метеоритным веществом.

В общем, несколько перефразируя формулировку А. Ферсмана, можно заключить, что в земной коре преобладают легкие элементы четных порядковых номеров, почти все без исключения составляющие первые четыре периода системы Д. Менделеева, нерадиоактивные и представленные изотопами, построенными преимущественно по типу $4n$ и реже по типу $4n + 3$.

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИЗОМОРФИЗМ

Поведение различных химических элементов в разных термодинамических условиях земной коры существенно зависит от формы их нахождения. Форма нахождения определяется состоянием атома данного элемента в природных растворах, включениях, кристаллической решетке минералов и т. д.

В. И. Вернадский выделил четыре формы нахождения химических элементов в земной коре: 1) горные породы и минералы, 2) магмы, 3) рассеяние и 4) живое вещество. Каждая из этих форм отличается особым состоянием их атомов.

Формы нахождения элементов по степени их подвижности

Форма нахождения	Примеры	
	химические элементы и их соединения	геологическая обстановка
Газообразная	$O_2, N_2, CO_2, H_2S, CH_4, Rn, He, Ar$	Надземная и подземная атмосферы, природные воды, живое вещество, в меньшей степени минералы (радиогазовые газы в них)
Легкорастворимые соли и их ионы в растворах	$NaCl, Na_2SO_4, Na_2CO_3, ZnSO_4, CuSO_4, Na^+, Cu^{2+}$	Почва, кора выветривания, континентальные отложения и озера сухих степей и пустынь, зона окисления сульфидных месторождений. Грунтовые воды районов с сухим климатом, глубокие горизонты подземных вод (рассолы), соляные месторождения
Труднорастворимые соли и их ионы в растворах	$CaCO_3, CaSO_4 \cdot 2H_2O, CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2, PbSO_4$	Почвы, кора выветривания и континентальные отложения степей и пустынь, частично зона окисления сульфидных месторождений, грунтовые воды
Элементы в телах живых организмов (растения, животные, микроорганизмы)	Белки, жиры, углеводы, витамины и другие органические соединения, состоящие в основном из С, Н, О, N и в меньшей степени из S, P, K, Ca, Mg, Cu, Zn	Ландшафты суши, особенно районов с теплым и влажным климатом (влажные тропические леса), в меньшей степени тайга, степи, тундра, пустыни. Моря и океаны, главным образом поверхностные горизонты и прибрежные участки. В незначительной степени глубокие горизонты подземных вод (только микроорганизмы)
Коллоидные осадки и растворы	Гумусовые вещества, коллоидные осадки гидроокислов железа, марганца, кремния, алюминия, частично глинистые минералы	Почва, кора выветривания и илы водоемов
Адсорбированные ионы (преимущественно катионы)	$Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, Cu^{2+}, H^+, Ni^{2+}, Al^{3+}$ и другие в коллоидных минералах	Почвы, илы водоемов, кора выветривания, глинистые осадочные породы, железные и марганцевые руды, углеродисто-кремнистые сланцы, угли, торф
Межблочная форма в нарушениях кристаллов	U	Горные породы

Форма нахождения	Примеры	
	химические элементы и их соединения	геологическая обстановка
Элементы в узлах кристаллических решеток минералов	Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg	Минералы горных пород

А. И. Перельман (1968) выделил подвижные и инертные формы нахождения химических элементов в литосфере. Согласно его определению, подвижная форма представляет собой такое состояние химического элемента в горных породах, почвах и рудах, находясь в котором элемент легко может переходить в раствор и мигрировать. Инертная форма нахождения химического элемента представляет такое его состояние в горных породах, рудах или почвах, в котором элемент в условиях данной обстановки обладает низкой миграционной способностью и не способен или почти не способен переходить в раствор и мигрировать.

Естественно, что формы нахождения элементов в реальной обстановке земной коры могут меняться и элемент может переходить от относительной инертной формы к подвижной активной форме существования. Наиболее сложные сочетания различных частных форм нахождения элементов мы находим в зоне гипергенных процессов, которая целиком находится в биосфере Земли.

Основные формы нахождения элементов в зоне гипергенеза по степени их подвижности, согласно А. И. Перельману, представлены в табл. 35.

Основная форма нахождения элементов в земной коре связана с узлами кристаллических решеток, которые могут быть заняты как непосредственно главными элементами данного минерала, входящими в его химическую формулу, так и изоморфными примесями. Изоморфное замещение исключительно широко распространено в земной коре и привлекает к себе большое внимание.

Понятие «изоморфизм» впервые введено в науку Э. Митчерлихом в 1819 г. Первоначально оно означало внешнее сходство кристаллической формы у веществ, родственных по химическому составу, например KNaSO_4 и KNPO_4 .

Современное определение понятия изоморфизма может быть выражено следующим образом: *изоморфизм — свойство элементов замещать друг друга в структуре минерала*. Изоморфизм возможен при одинаковых координационных числах атомов, а в ковалентных соединениях при тождественной конфигурации связей. Степень совершенства (при данных температуре и давлении) изоморфизма определяется близостью межатомных расстояний, состоянием химической связи и строением электронной оболочки атомов.

При изоморфизме ионы (атомы) одного элемента замещают в кристаллической постройке минерала ионы (атомы) другого элемента.

В более сложных случаях замещение происходит не между отдельными ионами (атомами), а между группами, комплексами ионов. Изоморфные замещения могут происходить как между ионами с одинаковой валентностью, так и между разновалентными ионами. В соответствии с этим выделяют *изовалентный* и *гетеровалентный* изоморфизм.

При *изовалентном* изоморфизме в структуре минерала замещаются ионы равной валентности. Примером этого вида изоморфизма могут служить следующие замещения:



$\text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ — оливин, пироксены, амфиболы

$\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ — окислы, гранаты, эпидот

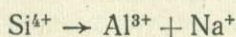
$\text{Zr}^{4+} \rightleftharpoons \text{Hf}^{4+}$ — циркон

При гетеровалентном изоморфизме в кристаллической решетке замещаются ионы разной валентности. При этом важным условием является выравнивание электростатического баланса соединения, которое может происходить следующими путями:

1. Помимо гетеровалентного замещения двух элементов происходит еще дополнительное изоморфное замещение других двух элементов. Оба эти замещения дают суммарный эффект, при котором баланс электрических зарядов не меняется. Например, в плагиоклазах широко распространен гетеровалентный изоморфизм $\text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+$, приводящий, казалось бы, к нарушению баланса электрических зарядов. Однако параллельно происходящий изоморфизм $\text{Al}^{3+} - \text{Si}^{4+}$ выравнивает баланс зарядов и изоморфная смесь остается электрически нейтральной.

2. Выравнивание электрического баланса изоморфной смеси может осуществляться также за счет замещения неодинакового числа ионов, как это происходит в слюдах.

3. В том случае, когда решетка кристалла обладает вакантными местами, компенсация зарядов при гетеровалентном изоморфизме осуществляется дополнительными ионами. В итоге один ион большей валентности замещается двумя ионами, сумма валентностей которых равна валентности первого иона. Этот вид гетеровалентного изоморфизма широко распространен в роговых обманках, где замена кремния на алюминий в тетраэдрах сопровождается появлением «добавочного» натрия по схеме



Помимо изовалентного и гетеровалентного изоморфизма некоторые авторы выделяют еще особый вид изоморфизма, при котором в кристаллическую решетку одного вещества оказываются включенными слои или блоки другого вещества субмикроскопических размеров. Однако следует подчеркнуть, что если первые два вида изоморфизма дают продукты в виде твердых растворов, принципиально сопостави-

мых с обычными жидкими растворами по степени их гомогенности, то предлагаемый особый вид изоморфизма, строго говоря, должен быть сопоставлен скорее с коллоидными системами, чем с обычными растворами.

Степень смесимости (растворимости) двух изоморфных веществ обычно бывает различна. Одни пары изоморфных веществ характеризуются неограниченной растворимостью, смесимость других ограничена. В первом случае смешанные кристаллы могут содержать от 0 до 100% изоморфного компонента. Примером таких изоморфных смесей служит непрерывный ряд плагиоклазов, в котором содержание анортитового компонента варьирует в альбитовом «растворителе», как известно, от 0 до 100%. В других случаях взаиморастворимость крайних членов изоморфного ряда ограничена определенными пределами. Примером такого относительно ограниченного изоморфизма может служить ряд ромбических пироксенов энстатит ($Mg SiO_3$) — ферросилит ($Fe Si O_3$). Этот изоморфный ряд может содержать не более 75—80% железистого компонента, а чистый ферросилит в земной коре не известен (он отмечается только в метеоритах). В зависимости от степени смесимости двух изоморфных веществ можно выделить *совершенный изоморфизм* (неограниченная смесимость) и *несовершенный изоморфизм* (ряды изоморфных смесей с разрывом). Следует подчеркнуть, что понятия совершенного и несовершенного изоморфизма весьма относительны, так как в одних термодинамических условиях смесимость изоморфных компонентов не ограничена, тогда как в других она резко ограничивается определенными факторами (температурой, давлением и др.).

Комплекс причин, от которых зависит характер изоморфизма, его направленность и интенсивность можно разделить на две группы: причины внешние и внутренние. К внешним причинам относятся температура, давление и концентрация вещества в определенной среде, к внутренним — свойства самих элементов, участвующих в изоморфизме, особенности строения и размеров их атомов (ионов) и состояния кристаллической постройки, в которой происходит замещение.

К внутренним факторам изоморфизма относятся ионные (атомные) радиусы, поляризационные свойства ионов, удельные заряды ионов, потенциалы ионизации и функция электрического поля, энергия кристаллической решетки, электроотрицательность элементов. Ниже мы последовательно рассмотрим эти факторы.

Ионные радиусы. Для того чтобы в плотнейшей упаковке той или иной кристаллической постройки, состоящей из эффективных сфер («шариков»), соприкасающихся между собой, ион элемента *A* был замещен ионом элемента *B*, необходимо, чтобы размеры ионов *A* и *B* были одинаковы. Поскольку размеры ионов в кристаллохимии измеряются ионными радиусами, то это правило можно сформулировать следующим образом: *размеры ионных радиусов элементов, вступающих в изоморфную смесь и взаимозамещающихся, должны быть равны или близки друг к другу.*

В. М. Гольдшмидт считал, что ионные радиусы изоморфных элементов не должны отличаться между собой более чем на 15%. В. С. Собо-

лев (1948) указывал на еще большую допустимую разницу ионных радиусов, при которой имеет место изоморфизм:

1. При разнице ионных радиусов двух элементов

$$\Delta r = \frac{r_1 - r_2}{r_1} \cdot 100\%$$

до 10—15% имеет место весьма совершенный изоморфизм. При понижении температуры распад твердых растворов не наблюдается.

2. При Δr от 10—15% до 25—40% все еще имеет место совершенный изоморфизм с образованием непрерывных рядов смешанных кристаллов. При понижении температуры отмечается распад твердых растворов.

3. При Δr свыше 25—50% смесимость становится несовершенной даже при температурах, близких к температуре плавления.

Примеров изоморфных замещений ионов с близкими ионными радиусами (при $\Delta r > 15\%$) известно в природе немало (табл. 36).

Таблица 36

Изоморфизм некоторых пар элементов с близкими ионными радиусами

Ионы	r_1 и r_2 , нм	Δr , %	Примеры
K ¹⁺ Rb ¹⁺	0,133 0,149	12	Калиевые полевые шпаты, слюды
Mg ²⁺ Fe ²⁺	0,074 0,080	8	Оливин, салит, амфиболы, биотит, гранаты
Mg ²⁺ Ni ²⁺	0,074 0,079	7	Оливин, пироксены, биотит, непуит
Zr ⁴⁺ Hf ⁴⁺	0,082 0,082	0	Циркон
Nb ⁵⁺ Ta ⁵⁺	0,066 0,066	0	Тантало-ниобаты

Очень наглядным примером, показывающим зависимость степени изоморфизма от сходства ионных радиусов, является изоморфный ряд двухвалентных металлов:

Mg (0,074 нм) — Fe (0,080 нм) — Mn (0,091 нм) — Ca (0,104 нм).

Если изоморфизм соседних членов ряда Mg—Fe, Fe—Mn, Mn—Ca, размеры катионов которых отличаются весьма незначительно, характеризуется довольно высоким совершенством, то те же элементы ряда, но взятые через один (Mg—Mn, Fe—Ca) и существенно отличающиеся в такой комбинации своими ионными радиусами, характеризуются весьма несовершенным изоморфизмом.

Таким образом, правило ионных радиусов объясняет причину изоморфизма многих весьма распространенных в земной коре элементов. Следует отметить, что это правило относится и к редким элементам, которые предпочтительнее концентрируются в тех кристаллических решетках, в которых узловые места заняты ведущими элементами литосферы с близкими ионными радиусами (например, Rb в полевых шпатах и слюдах, Hf в цирконе, In и Cd в сфалерите).

Однако правило равенства ионных радиусов при всей огромной роли, которую оно играет в объяснении процессов изоморфизма, не является исчерпывающим и универсальным. Известны многие пары элементов, обладающие одинаковыми ионными радиусами, но никогда не образующие изоморфных смесей:

Na (0,098 нм) — Cd (0,099 нм)

Na (0,098 нм) — Cu (0,098 нм)

K (0,133 нм) — In (0,130 нм)

Sc (0,083 нм) — Zn (0,083 нм)

Отсутствие изоморфных смесей перечисленных пар элементов связано с различным строением их электронных оболочек и различным характером (соотношением) типов химической связи в кристаллических постройках.

Можно перечислить и много примеров совершенного изоморфизма среди элементов, ионные радиусы которых значительно отличаются между собой ($\Delta r \cong 40\%$):

Si^{4+} (0,039 нм) — Al^{3+} (0,057 нм), где $\Delta r = 46\%$,

Ca^{2+} (0,104 нм) — Mg^{2+} (0,074 нм), где $\Delta r = 41\%$.

Наиболее яркое исключение имеет место в тетраэдрах силикатов:

Si^{4+} (0,039 нм) — Ti^{4+} (0,064 нм), где $\Delta r = 64\%$.

Перечисленные исключения совершенно очевидно говорят о том, что изоморфизм зависит не только от ионных размеров, но и от других причин.

Поляризационные свойства ионов. Еще А. Е. Ферсман показал, что ионы взаимозамещающихся элементов должны обладать близкими поляризационными свойствами. При резко различной степени поляризации ионов двух элементов изоморфное замещение не происходит даже при равенстве ионных радиусов. Именно по этой причине указанные выше пары элементов (Na — Cd, Na — Cu, K — In, Sc — Zn и др.), обладающие одинаковыми ионными радиусами, не образуют изоморфных смесей.

Поляризационные свойства ионов в свою очередь являются лишь следствием других причин самого общего порядка: координационного числа, напряжения электрического поля, заряда и типа иона. Поэтому даже при равенстве ионных радиусов ионы, относящиеся к различным

типам (тип благородных газов, тип купро, переходные типы), не встречаются в смешанных кристаллах.

Потенциал ионизации и функция электрического поля. Попытки осмыслить явление изоморфизма с самых различных сторон объясняются чрезвычайной сложностью этого процесса и особенно его кинетики и динамики. Некоторые ученые, например, степень изоморфизма связывают со степенью ионизации и напряженности электрических полей. Так, Л. Аренс (1952) попытался установить зависимость изоморфизма от потенциала ионизации J и от некоторой «функции электрического поля» F . Он показал, что в целом ряде случаев потенциалы ионизации двух катионов очень близки. На этом основании Аренс ввел понятие индекса анионного сродства Φ , под которым понимается отношение потенциалов ионизации двух элементов: $\Phi = J_A : J_B$ (табл. 37).

Таблица 37

Индексы анионного сродства некоторых пар элементов

Элементы	J	Φ	Элементы	J	Φ
K ⁺ Rb ⁺	4,34 4,18	1,04	Ni ²⁺ Mg ²⁺	18,20 15,00	1,20
Ga ³⁺ Al ³⁺	30,70 28,40	1,08	Na ⁺ Cu ⁺	5,14 7,72	1,50
Nb ⁵⁺ Ta ⁵⁺	52,00 44,80	1,16			

В табл. 37 совершенный изоморфизм между первыми тремя парами элементов объясняется идентичностью потенциалов ионизации элементов в парах и, следовательно, значением индекса анионного сродства, близким к единице. В паре Ni²⁺ — Mg²⁺ разница потенциалов ионизации этих элементов уже достаточно ощутима и значение Φ больше единицы, поэтому изоморфизм этих элементов в целом ряде высокотемпературных минералов (пироксен, оливин, биотит) ограничен. Резкая разница потенциалов ионизации и высокое значение индекса анионного сродства в паре Na⁺ — Cu⁺ ($\Phi = 1,50$) обуславливают, по Л. Аренсу, невозможность изоморфизма между элементами этой пары.

Энергия кристаллической решетки. Полярный изоморфизм. Величины энергии кристаллической решетки оказываются решающими в объяснении направленности изоморфизма или его полярности. Сущность этого явления заключается в том, что в паре элементов, способных образовывать изоморфные смеси, один элемент предпочтительнее замещает другой. Иными словами, из двух элементов изоморфной пары один из них значительно легче растворяется в другом. Так, например, в системе волластонит

CaSiO_3 — диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ волластонит в диопсиде практически не растворяется, тогда как растворение магниального компонента в кальциевом может достигать 25%. Хорошо известна растворимость соединений магния в скандиевых соединениях, калиевых соединений в свинцовых, но не наоборот — натриевых соединений в литиевых и т. д. Таким образом, мы подходим к выводу о неравноценности, неравнозначности двух элементов в изоморфной паре. Подобное неравенство называется направленным или полярным изоморфизмом. Понятие это, так же как и представление об энергетическом коэффициенте (ϵ_k), ввел А. Е. Ферсман. Физический смысл явления полярности заключается в энергетической выгоде прямого замещения и невыгодности обратного. Иными словами, правило полярности с точки зрения энергетической кристаллической решетки заключается в том, что из двух элементов замещается тот, который обладает меньшим энергетическим коэффициентом. Замещающий элемент с большим энергетическим коэффициентом, т. е. приносит больший пай энергии в кристаллическую постройку. Это очень наглядно демонстрирует табл. 38.

Таблица 38

Выигрыш энергии при некоторых изоморфных замещениях (по А. Е. Ферсману)¹

Замещающиеся ионы	r_i , нм	ϵ_k	Замещающие ионы	r_i , нм	ϵ_k	$\Delta \epsilon_k$, выигрыш
Ca^{2+}	0,104	1,75	Y^{3+}	0,097	3,95	2,20
Mg^{2+}	0,074	2,10	Sc^{3+}	0,083	4,65	2,55
Fe^{2+}	0,080	2,12	Sc^{3+}	0,083	4,65	2,53
Sc^{3+}	0,083	4,65	Zr (Hf)^{4+}	0,082	7,85	3,20
Ti^{4+}	0,064	8,40	Nb (Ta)^{5+}	0,066	13,60	5,20
K^+	0,133	0,36	Pb^{2+}	0,126	1,65	1,29
Na^+	0,098	0,45	Ca^{2+}	0,104	1,75	1,30

¹ Расчеты ϵ_k Ферсманом даны в ккал на грамм-атом.

А. Е. Ферсман установил следующие правила полярного изоморфизма:

1. При одинаковом типе ионов катионы с меньшими радиусами легче входят в кристаллическую решетку соединений, построенных из катионов большего радиуса, чем наоборот.

2. При различном типе ионов катионы типа купро легче входят в кристаллическую решетку соединений, построенных катионами переходного типа, и, тем более, катионами типа благородных газов.

3. При близких ионных радиусах двух ионов наиболее активным при изоморфизме является тот из них, который обладает большей валентностью.

Говоря об энергии кристаллической решетки и особенно о полярности изоморфизма, нельзя не подчеркнуть важную роль координационного числа ионов. Влияние координационного числа на изоморфизм сводится в первую очередь к изменению ионных радиусов при

переходе из одной координации в другую, которое приводит к нарушению равновесия в существующей паре изоморфных элементов (в изоморфной смеси). Изменение координационного числа вызывает часто изменение направленности полярного изоморфизма. Так, в четверной координации силикатов отмечено немало случаев полярного изоморфизма $Al^{3+} - Si^{4+}$ (амфиболы, биотиты, моноклинные пироксены).

Электроотрицательность. А. Рингвуд и А. С. Поваренных одновременно обратили внимание на важную роль электроотрицательности в процессе изоморфизма элементов. Влияние электроотрицательности на изоморфизм элементов может быть выражено следующим правилом: при возможном изоморфизме двух элементов первым входит в соответствующую кристаллическую постройку тот элемент, который обладает наименьшей величиной электроотрицательности.

Это правило базируется на том факте, что химические соединения, обладающие одинаковыми структурами, типовыми формулами и одними и теми же анионами, имеют различные температуры плавления, которые тем выше, чем ниже электроотрицательность слагающего их катиона. В табл. 39 приведены данные А. Рингвуда, подтверждающие приведенное выше правило. А. Рингвуд считал, что выведенное им правило носит универсальный характер. Однако при всей своей привлекательности, как уже отмечалось в предыдущих разделах, концепция электроотрицательности дает слишком приближенные расчеты по соотношению ионной и ковалентной связей. В результате количество исключений из правила А. Рингвуда зачастую едва ли не превышает число примеров, подтверждающих его. Особенно большие противоречия обнаруживаются при попытке объяснить изоморфизм элементов с большей и (или) переменной валентностью. Это касается таких пар элементов, как $Si^{4+} - Ge^{4+}$ (в альбите), $Cr^{3+} - Al^{3+}$ (в окислах), $Ta^{5+} - Nb^{5+}$ (в тантало-ниобатах), $Al^{3+} - Ga^{3+}$ (в карбасных силикатах) и др. Если сопоставить некоторые пары элементов в другом порядке (например, $CaO - MgO$, $CoO - NiO$ и т. д.), то противоречия в правиле Рингвуда станут еще более очевидными. Кроме того, если правило Рингвуда более или менее удовлетворительно объясняет изоморфизм в относительно простых (по крайней мере, бинарных) соединениях, то к сложным соединениям, состоящим из многих элементов и обладающих сложной структурой и комплексной химической связью, оно применимо лишь с очень большими оговорками.

Очевидно, прав Г. Рамберг (1952), который считает, что в сложных соединениях, состоящих из многих элементов, каждая отдельная связь определяется не только и не столько индивидуальным характером элемента, входящего в состав соединений, сколько всем исключительным по своей сложности комплексом связей всего соединения в целом.

Внешние причины изоморфизма. К внешним факторам изоморфизма относятся температура, давление и концентрация вещества в среде. Из перечисленных факторов наиболее де-

Сравнение температур плавления некоторых пар соединений
(по А. Рингвуду)

Соединение	r_R , нм	Структурный тип	Электроотрицательность, В	Температура плавления, °С
KF	0,133	NaCl	0,8	880
AgF	0,126		1,8	435
RbF	0,147	NaCl	0,8	760
TlF	0,147		1,5	300
CaO	0,099	NaCl	1,0	2572
CdO	0,097		1,5	900
CaO	0,99	NaCl	1,0	2572
MnO	0,80		1,4	1650
MgO	0,66	NaCl	1,2	2800
NiO	0,69		1,7	1990
Al ₂ O ₃	0,51	Cr ₂ O ₃	1,5	2050
Ga ₂ O ₃	0,62		1,6	1740
TiO ₂	0,68	SnO ₂	1,6	1825
SnO ₂	0,71		1,8	1625

тально изучено значение температуры. В общем случае влияние температуры (как и в жидких растворах) на изоморфные смеси сводится к повышению взаимной растворимости элементов. Поэтому изоморфизм, не протекающий при низких температурах, при повышении температуры переходит в весьма совершенный. Примеров этому можно привести множество, так как практически изоморфизм любой пары элементов в любом минерале повышается с температурой. Показателем пример изоморфизма $K^+ - Na^+$. При низких температурах в условиях гипергенеза даже среди легкорастворимых минералов галогенных формаций натриевые и калиевые минералы (например, галит и сильвин) существуют раздельно, не образуя смешанных кристаллов. Сильвины вулканических образований, напротив, всегда содержат изоморфные примеси натрия.

Анортоклазы также являются наглядным примером зависимости степени изоморфизма от температуры. При температурах свыше 1000°С альбит ($NaAlSi_3O_8$) и калиевый полевой шпат ($KAlSi_3O_8$) образуют непрерывный ряд твердых растворов. При понижении температуры гомогенный изоморфный твердый раствор становится неустойчивым и распадается с образованием пертитов. В результате понижения взаимной растворимости при понижении температуры система очищается от изоморфных примесей. Подобная самоочистка широко распространена в природе и по предложению А. Е. Ферсмана названа *автолизией*.

Дополнительно можно привести пример распада изоморфной смеси в оливинах. Оливины при высоких температурах обладают широкими возможностями изоморфизма и насыщены примесями двухвалентных металлов Fe, Ni, Co, Mn, которые замещают Mg. В гипергенных условиях эти элементы окисляются, меняют свою валентность на более высокую (а следовательно, меняют и свои ионные радиусы) и не дают совершенного изоморфизма с магнием.

Большое практическое значение имеет явление самоочистки платины от изоморфных примесей железа, меди и никеля во вторичных месторождениях.

Подводя итоги сказанному выше о зависимости изоморфизма от температуры, можно сделать следующий вывод: определенному интервалу температур соответствует определенная интенсивность изоморфизма. Разным температурам соответствует изоморфизм разной интенсивности. Из этого правила вытекает очень важное следствие: растворимость одного элемента (соединения) в другом является функцией температуры. Следовательно, определив аналитическим путем количество изоморфной примеси в том или ином минерале, оказывается принципиально возможным определить температуру образования этого минерала. Совершенно очевидно, что использование изоморфных смесей в качестве геологических термометров откроет широкие перспективы перед геологическими науками. Некоторые шаги в этом направлении были предприняты Бартом, Каллрудом и др. Т. Барт (1956) предложил определять температуры от 200 до 800°C по содержанию натриевого компонента в сосуществующих ортоклазе и анортите.

Таким образом, зависимость изоморфизма от температуры можно представить себе в виде приспособляемости кристаллических построек к новым термодинамическим условиям. При этом непрерывным изменением свойств кристаллической постройки соответствует непрерывное изменение ее состава, происходящее в различных звеньях постройки на различных этапах с разной степенью интенсивности. На одних этапах одни звенья оказываются наименее устойчивыми и подвергаются изоморфным замещениям, на других — другие. Иными словами, в кристаллических решетках при изменении термодинамических условий происходит *дифференциальная приспособляемость элементов* (звеньев постройки) к новым внешним условиям. В качестве примера рассмотрим поведение амфиболов при метаморфизме.

Известно, что амфиболы при метаморфизме устойчивы в очень широком интервале температур и давлений: от низкотемпературной области фации зеленых сланцев (актинолит) до амфиболитовой (обыкновенная роговая обманка) и даже гранулитовой фации (гастингсит). Весьма примечательно, что каждой метаморфической фации (т. е. определенному интервалу температур и давлений) присущи амфиболы определенного состава, т. е. амфиболы, претерпевшие в своей эволюции от актинолита до гастингсита определенные изоморфные замещения. Дифференциальная приспособляемость кристаллических построек амфиболов проявляется в этом случае в том, что не все элементы одновременно реагируют на смену термодинамических условий. Наибольшей стабильностью и перманентностью отличается гетерова-

лентный изоморфизм в тетраэдрах $Si^{4+} - Al^{3+}$, имеющий место на протяжении всей метаморфической эволюции амфиболов (линия Al^{IV} на рис. 33). Однако компенсация электрического баланса, сопутствующая указанному изоморфизму в тетраэдрах, далеко не равнозначна во всех фациях. В интервале от начала метаморфизма до эпидот-амфиболитовой фации компенсация осуществляется в шестерной координации по следующей схеме:

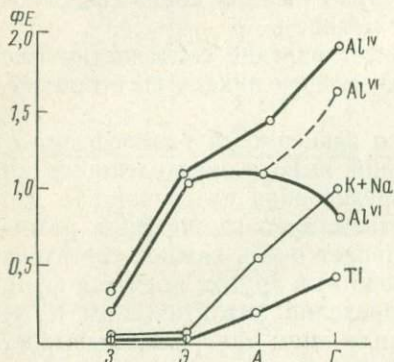


Рис. 33. Вариационная диаграмма содержания некоторых элементов в амфиболов в зависимости от термодинамических условий метаморфизма (по В. В. Закрыткину, 1967):

ФЕ — формульные единицы (атомы) кристаллохимических формул; метаморфические фации: З — зеленых сланцев, Э — эпидотовых амфиболитов, А — амфиболитовая, Г — гранулитовая

сизмов метаморфизма, то изовалентный изоморфизм $Si^{4+} \rightarrow Ti^{4+}$ начинает проявляться значительно позднее — на границе эпидот-амфиболитовой и амфиболитовой фаций (на рис. 33 кривая Ti).

Таким образом, приведенный пример изменения составов амфиболов наглядно демонстрирует дифференциальную приспособляемость элементов к меняющимся термодинамическим условиям. Нача-

(Mg, Fe) $^{2+} \rightarrow Al^{3+}$. На рис. 33 компенсационный изоморфизм проявляется в параллельности кривых Al^{IV} и Al^{VI} на отрезке ЗЭ. От эпидот-амфиболитовой до амфиболитовой фации изоморфизм практически полностью приостанавливается. В этом интервале компенсация электрического баланса осуществляется по схеме: $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+} + Na^{+}$ (крутой участок кривой $Na + K$).

Этот изоморфизм продолжается вплоть до гранулитовой фации. Преобразования в шестерной координации (Mg, Fe) $^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ или не имеют места вообще, или чрезвычайно редки (пунктирная кривая Al^{VI}).

Если гетеровалентные изоморфные преобразования начинают

с в амфиболов с первых пароксизмов метаморфизма, то изовалентный изоморфизм $Si^{4+} \rightarrow Ti^{4+}$ начинает проявляться значительно позднее — на границе эпидот-амфиболитовой и амфиболитовой фаций (на рис. 33 кривая Ti).

Таким образом, приведенный пример изменения составов амфиболов наглядно демонстрирует дифференциальную приспособляемость элементов к меняющимся термодинамическим условиям. Нача-

Таблица 40

Изоморфизм при разных фациях метаморфизма

Изоморфизм	Фация зеленых сланцев	Фация эпидот-амфиболитовая	Фация амфиболитовая	Фация гранулитовая
$Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}_{IV}$	—	—	—	—
$(Mg, Fe)^{2+} \rightarrow Al^{3+}_{VI}$	—	—	—	—
$Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}_{IV} + Na^{+}$	—	—	—	—
$Si^{4+} \rightarrow Ti^{4+}$	—	—	—	—

ло и конец изоморфизма каждого из рассмотренных элементов схематически представлены в табл. 40.

Рассмотренный изоморфизм амфиболов при метаморфизме не является исключительным примером дифференциального изоморфизма. Подобный изоморфизм происходит в биотитах, пироксенах и многих других минералах.

Роль давления как внешнего фактора изоморфизма еще окончательно не выяснена. Существующие точки зрения по этому поводу носят больше характер гипотез, чем отчетливых правил. В. С. Собо-

Таблица 41

Изоморфные ряды В. И. Вернадского

1. $\underbrace{\text{Al Fe Cr Mn Ti B (Y) (Ce) V In?}}_I$ $\underbrace{\hspace{10em}}_II$ $\underbrace{\hspace{15em}}_III$	10. $\text{Au Ag Hg Cu } \underbrace{\text{Pb Tl}}_I$ $\underbrace{\hspace{10em}}_{II, III}$
2. $\underbrace{\text{Ba Ca Sr Pb}}_{I, II, III}$	11. $\underbrace{\text{Pt Fe Pd Ir Rh Cu}}_{III}$
3. $\underbrace{\text{Br I Cl F}}_I$ $\underbrace{\hspace{10em}}_{II, III}$	12. $\underbrace{\text{Os Ru Rh Ir}}_{III}$
4. V P As Sb ?	13. $\underbrace{\text{Ca Mg, Mn Fe}}_I$ $\underbrace{\hspace{10em}}_{II, III}$
5. $\underbrace{\text{Bi Sb As}}_{II, III}$	14. $\underbrace{\text{O F}}_{III}$
6. $\underbrace{\text{K Na Cs Rb, Tl Li H}}_I$ $\underbrace{\hspace{10em}}_{II, III}$	15. $\underbrace{\text{Co Fe, Ni}}_I$ $\underbrace{\hspace{10em}}_II$
7. $\underbrace{\text{W Mo}}_I$	16. $\underbrace{\text{Si Ti Zr Mn}}_{II, III}$
8. $\underbrace{\text{Ge Sn}}_I$	17. $\underbrace{\text{Th U}}_{III}$
9. $\underbrace{\text{Mg Mn Fe Zn Cd Cu Ni Co In?}}_I$ $\underbrace{\hspace{10em}}_{II, III}$	18. $\underbrace{\text{Zr Hf}}_{III}$
	19. $\underbrace{\text{Nb Ta}}_{III}$
	20. $\underbrace{\text{S Se Te ?}}_{II, III}$

I кора выветривания
II метаморфические процессы
III магматические процессы

левым (1965) был освещен один из аспектов этой проблемы и выведена определенная закономерность: повышение давления способствует изоморфизму, при котором повышается координационное число. Это положение хорошо аргументировано и базируется на большом фактическом материале.

В заключение следует упомянуть изоморфные ряды В. И. Вернадского. Хотя со времени их создания прошло около 60 лет и наука за это время достигла больших успехов и некоторые из открытых за это шестидесятилетие новые факты частично не укладываются в предложенную Вернадским схему, тем не менее эмпирически выведенные изоморфные ряды до сих пор не утратили своего значения. Ряды В. И. Вернадского представляют собой обобщение по изоморфизму различных элементов в условиях коры выветривания, метаморфизма и магматических процессов (табл. 41).

МИНЕРАЛЫ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Рассматривая минералы как твердые химические соединения, образующие все известные типы горных пород земной коры, мы в первую очередь должны отметить их ограниченное число по сравнению с огромным количеством синтетических искусственных соединений, полученных в химических лабораториях. Минерал — главная форма нахождения элементов в земной коре и поэтому главные особенности минерального царства литосферы — число минералов, их количественные соотношения и роль в формировании горных пород — должны определяться глубокими геохимическими причинами, связанными с распространенностью элементов, их химическими свойствами и размерами их атомов и ионов.

Всего лишь три элементарные частицы (протон, нейтрон, электрон) составляют атомы химических элементов. В условиях Земли они создают 90 типов химических элементов и 340 изотопов, которые образуют всего лишь 2000 минеральных видов. Последнее число свидетельствует о резкой ограниченности известных минералов земной коры, оно представляет собой резкий контраст по сравнению с известным числом видов растений и животных, которых, несомненно, в несколько сот раз больше. Таким образом, перед нами выступает особая закономерность неорганического минерального мира земной коры. Она определяется рядом причин, из которых три являются главными.

Во-первых, максимальной устойчивостью минералов как химических систем в термодинамических условиях земной коры. При данных условиях в любом участке литосферы из всех возможных сочетаний атомов и ионов создаются только те, которые оптимально устойчивы.

Во-вторых, ограниченными возможностями самих термодинамических условий в земной коре (строго определенные границы температур и давлений). В этом, собственно, заключается коренное различие между результатами экспериментов в лаборатории и изучаемой природой земной коры. Экспериментальные возможности значительно

более разнообразны в отношении почти неограниченного сочетания определяющих факторов.

В-третьих, количественным фактором распространенности элементов и их свойств. Как мы видим, распространенность элементов резко неодинакова, и элементы малораспространенные имеют минимальные возможности создавать соединения — собственные минеральные виды. Мы можем отметить около трех десятков элементов, которые в силу своих химических свойств и мизерной распространенности не могут создавать минеральные виды (инертные газы, некоторые редкие металлы и др.).

Ведущее значение кислорода среди химических элементов литосферы предопределяет ведущее значение распространения минералов, в состав которых он входит. Конкретно это выражается в большом относительном разнообразии и количестве окислов, гидроокислов и солей кислородных кислот. Согласно А. С. Поваренных, минеральные виды распределяются по главным типам химических соединений таким образом:

<i>Химические соединения</i>	<i>Число минеральных видов</i>	<i>Проценты</i>
Силикаты	471	24,88
Сульфиды и селениды	237	12,32
Окислы	176	9,15
Фосфаты	172	8,94
Сульфаты	162	8,42
Арсенаты	110	5,72
Бораты	99	5,15
Карбонаты	92	4,78
Гидрокислы	80	4,16
Ванадаты	47	2,44
Оксихлориды и оксифториды	43	2,24
Простые вещества	36	1,87
Арсениды и их аналоги	36	1,87
Хлориды и их аналоги	31	1,61
Теллуриды	27	1,40
Фториды	24	1,25
Теллуриды и селениты	18	0,94
Вольфраматы и молибдаты	17	0,88
Хроматы и селенаты	14	0,73
Карбиды, силициды, нитриды, фосфиды	10	0,52
Нитраты	9	0,47
Иодаты	5	0,26

Совершенно очевидно, что наибольшее число минеральных видов приходится на кислородные соединения. Они составляют около 70% из всего известного числа минеральных видов. Однако картина становится еще более яркой, если мы учтем массы различных минеральных классов, подсчитанные по кларкам элементов. Ниже приведено, по данным А. Г. Бетехтина, содержание в массовых процентах различных классов минералов:

1. Силикаты	около 75
2. Окислы и гидроокислы	17
3. Карбонаты	1,7

4. Фосфаты и их аналоги	1,7
5. Хлориды и фториды	0,5
6. Сульфиды и сульфаты	0,3—0,4
7. Самородные элементы	около 0,1

Согласно этим данным, только такие кислородсодержащие минералы, как кварц и силикаты, составляют 87% массы земной коры.

Однако среди большого количества известных силикатов и окислов в земной коре резко повышенным распространением отличаются лишь очень немногие из них, относящиеся к так называемым *породообразующим минералам*, число которых ограничивается уже несколькими десятками минеральных видов. Используя кларки элементов земной коры, можно рассчитать составляющие ее важнейшие минералы. Расчеты такого рода производились Г. Бергом и А. Ферсманом. Результаты расчетов отражают количественный минералогический состав земной коры (табл. 42).

Таблица 42

Средний минералогический состав земной коры (в массовых процентах)

Названия минералов	По Г. Бергу	По А. Ферсману
Плагиоклаз $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	40,2	} 55
Ортоклаз KAlSi_3O_8	17,7	
Мета-и ортосиликаты	16,3	15
Кварц и его разновидности SiO_2	12,6	12
Вода (H_2O) в свободном и поглощенном виде	—	9
Магнетит Fe_3O_4 и гематит Fe_2O_3	3,7	3,0
Слюды	3,3	3,0
Кальцит CaCO_3	1,5	1,5
Глины (глинистые минералы)	1,0	1,5
Лимонит и гидрогетит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,3	0,3
Доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	0,1	0,1
Акцессорные минералы изверженных пород*	2,5	—
Акцессорные минералы осадочных пород**	0,5	—
Фосфаты	—	0,75
Сульфиды	—	0,3
Хлористые соединения	—	0,3
Фтористые соединения	—	0,2

* Пирит, халькопирит, апатит, гранат, титанит, циркон.

** Пирит, пиролюзит, гранат, апатит, циркон.

Между данными Берга и Ферсмана нет существенных расхождений, если не считать воды, которая в полной мере учтена у А. Ферсмана и совершенно не учтена у Г. Берга. За счет воды пропорции некоторых минералов у Берга несколько завышены. Табл. 42 наглядно показывает, что подавляющая масса земной коры сложена немногими минералами, которые состоят из наиболее распространенных элементов литосферы — O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg. Эти элементы в разных

сочетаниях могут образовывать и действительно образуют свыше тысячи минеральных видов, но с преобладанием немногих силикатов и окислов по массе.

Резкое преобладание в земной коре минералов, состоящих из наиболее распространенных химических элементов, натолкнуло на мысль, что вообще существует определенная прямая зависимость между кларками элементов и количеством минералов. Эта зависимость была изучена П. П. Пилипенко и представлена в виде таблицы, приводимой ниже (табл. 43).

Таблица 43

Зависимость числа минералов от атомных кларков элементов

Элемент	Атомный кларк	Число минералов	Элемент	Атомный кларк	Число минералов
O	53,39	1538	Fe	1,31	346
H	17,25	1024	K	1,05	115
Si	16,11	500	C	0,51	127
Al	4,8	344	Ti	0,22	76
Na	1,82	256	Cl	0,10	111
Mg	1,72	220	F	0,07	97
Ca	1,41	441			

Данные таблицы свидетельствуют в общем о прямой зависимости между атомными кларками элементов и числом минералов. Однако эта зависимость довольно часто и резко нарушается, особенно в области редких, преимущественно халькофильных, элементов. Например, такой малораспространенный элемент, как мышьяк, образует 198 минеральных видов, медь—220, свинец—199, в то время как несравненно более распространенный барий дает всего лишь 71 минеральный вид и еще более распространенный титан, по современным данным, — 76. Щелочной металл рубидий совершенно не образует никаких минеральных видов. Следовательно, общее число минеральных видов в земной коре для данного элемента определяется не одной причиной, а целым рядом факторов. Главные из них мы уже отметили в общей форме.

А. С. Поваренных (1966), занимавшийся проблемой минерального вида, выделил следующие факторы, определяющие формирование минералов с данным химическим элементом:

1. Распространенность минералобразующих элементов в земной коре (это мы уже рассмотрели выше).
2. Кристаллохимические свойства минералобразующих химических элементов.
3. Изоморфная «емкость» минеральных видов.
4. Разнообразие концентраций элементов и пределы температуры и давления в различных минералобразующих процессах.

**Систематика элементов по их количественной роли
в составе минералов
(по А. С. Поваренных, 1972)**

Характеристика элементов		Число образуемых минеральных видов		Перечень элементов*
Минерал-образующие	Видо-образующие	Основные	Свыше 500	O (1538), H (1024)
		Главные	500—1500	Si (500), Ca (441), S (418), Fe (346), Al (344), Na (256), Mg (220), Cu (220), Pb (199), As (198), Mn (196), P (188)
		Ведущие	150—50	B (128), C (127), K (115), Cl (111), U (110), F (97), Sb (95), Ti (76), Zn (72), Ba (71), V (68), Bi (66), Ag (63), Ni (56), Be (55)
		Редкие	50—10	Te (44), Se (43), Ce (38), N (32), Y (31), Co (31), Sr (30), Sn (30), Li (27), Nb (24), Cr (23), Zr (23), Ta (20), Hg (18), Mo (16), Pd (15), W (13), Au (13), Th (12), Tl (11), La (10)
		Очень редкие	Меньше 10	Pt (9), Ge (8), I (8), Cd (5), In (5), Sc (3), Ir (3), Cs (3), Ga (2), Br (1), Ru (1), Rh (1), Os (1)
		Рассеянные (изоморфные)	Не образуют	Rb, Tc, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Re, Po, At, Fr, Ra, Ac, Pa
		Несвященные (химически инертные)	Не могут образовать	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

* Цифры в скобках — число собственных минеральных видов.

5. Наличие линий «скрещивания» различных геохимических процессов.

6. Устойчивость минеральных видов по отношению к изменяющимся условиям внешней среды.

Основной причиной, определяющей склонность элемента к образованию минералов, является степень его кристаллохимической обособленности, которая заключается в *отсутствии большого сходства* с другими элементами по главным кристаллохимическим параметрам. Это приводит к тому, что такие сравнительно малораспространенные элементы, как Cu, В, Be, Pb, As, Sb, Bi, Se, U, Ag, оказываются весьма продуктивными в отношении минералообразования.

В зависимости от способности химических элементов входить в состав минералов или формировать собственные минеральные виды А. С. Поваренных выделяет рассеянные (изоморфные) и видообразующие элементы. По степени участия в образовании минералов все химические элементы можно разделить на следующие группы:

1. *Основные*, являющиеся составными частями более половины минеральных видов.

2. *Главные*, участвующие в составе не менее 10% общего числа минеральных видов.

3. *Ведущие*, входящие в состав большого числа минеральных видов (от 50 до 150).

4. *Редкие*, число собственных минеральных видов у которых выше 10, но не более 50.

5. *Очень редкие*, дающие меньше 10 собственных минеральных видов, большинство из которых — единичные находки в двух-трех точках земного шара.

Систематика всех химических элементов земной коры по их количественной роли в составе минералов в соответствии с выделенными выше признаками представлена в табл. 44. В ней учтено 2000 минеральных вида.

Литература

- Беус А. А. Геохимия литосферы. М., «Недра», 1972.
- Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. — «Геохимия», 1962, № 7.
- Деменицкая Р. М. Кора и мантия Земли. М., «Недра», 1967.
- Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, «Наукова думка», 1966.
- Полдерварт А. Химия земной коры. — В сб. «Земная кора». М., ИЛ., 1957.
- Ронов А. Б., Ярошевский А. А. Химическое строение земной коры. — «Геохимия», 1967, № 11.
- Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Львов, Изд-во Львовск. ун-та, 1948.
- Хайн В. Е. Эволюция земной коры и возможные формы ее связи с процессами в верхней мантии. — «Советская геология», 1964, № 6.
- Ahrens L. H. The use of ionisation potentials. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2, 155—169, 1952.
- Ringwood A. E. The principles governing trace element distribution during magmatic crystallisation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* v. 7, 189, 242, 1955.

Глава VI

ГИДРОСФЕРА

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ВОДЫ НА ЗЕМЛЕ И ЕЕ СВОЙСТВА

Выдающаяся роль воды на нашей планете общеизвестна. Вся совокупность природных вод у поверхности Земли образует *водную оболочку*, или *гидросферу*. Большую часть гидросферы составляют моря и океаны, меньшую часть — воды суши и подземные воды горных пород. Общая масса гидросферы оценивается внушительной цифрой — $1644 \cdot 10^{15}$ т, тем не менее она составляет едва ли 0,025 % общей массы Земли. Распределение водных масс в пределах гидросферы Земли по данным А. Полдверварта (1955) приведена в табл. 45.

Таблица 45

Количественная характеристика гидросферы

Формы нахождения воды	Общий объем, км ³ · 10 ⁶	Объем, л/см ² , на поверхно- сти	Общая масса, 10 ¹⁵ т	Процент от общей массы гидро- сферы
Океаны и моря	1370	268,6	1420	86,48
Озера и реки	0,5	0,1	0,5	0,03
Лед	22,0	4,3	22,0	1,33
Атмосфера	0,013	—	0,013	—
Стратисфера	196,0	38,4	201,0	12,16
<hr/>				
Гидросфера в целом	1589	311,6	1644	100,00

Значение воды как мощного геологического агента и первостепенного геохимического фактора миграции многих химических элементов в общем хорошо изучено. Оно в первую очередь связано с ее физико-химическими свойствами. Решающее значение имеет способность воды находиться в пределах биосферы Земли в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком, газообразном — и способность растворять в себе многие вещества. С геохимической точки зрения вода относится к химически активному веществу. Она соединяется со многими окислами металлов и неметаллов. Энергично взаимодействует с наиболее активными металлами и может вступать в реакции с многочисленными веществами. Наконец, с помощью только воды происходит обмен веществ между всеми живыми организмами и неорганическими, косными телами нашей планеты.

Вода H_2O — простейшее устойчивое соединение водорода с кислородом. Она состоит из 11,19 массовых процентов водорода и 88,81% кислорода. Молекулярная масса чистой воды равна 18,016. Ввиду наличия двух стабильных изотопов водорода — ^1H и ^2H и трех стабильных изотопов кислорода — ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O в природе образуется девять изотопных разновидностей молекул воды. Они содержатся в воде в следующей концентрации (в мольных процентах):

$^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ — 99,73	HD^{16}O — 0,03	D_2^{16}O — $2,3 \cdot 10^{-6}$
$^1\text{H}_2^{17}\text{O}$ — 0,04	HD^{17}O — $1,2 \cdot 10^{-15}$	D_2^{17}O — $0,9 \cdot 10^{-9}$
$^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ — 0,20	HD^{18}O — $5,7 \cdot 10^{-15}$	D_2^{18}O — $4,4 \cdot 10^{-9}$

Изотопные разновидности воды HD^{16}O и D_2^{16}O , в которых обычный водород (протий) замещен дейтерием, называются тяжелой водой.

Молекула воды имеет структуру треугольника, вершина которого занята ядром кислорода, а два остальных угла — атомами водорода.

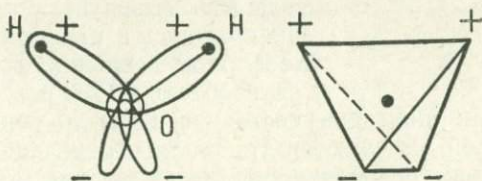


Рис. 34. Строение молекулы воды

В молекуле воды образуется 5 электронных пар (всего 10 электронов). Одна электронная пара образует гелиевую замкнутую конфигурацию у ядра кислорода. Две электронные пары осуществляют ковалентную связь между кислородом и двумя атомами водорода. Остальные две пары остаются неразделенными и направлены в сторону, противоположную направлению связей с водородом. Поэтому в молекуле воды образуются 4 полюса зарядов в виде тетраэдра. Из них два отрицательных, созданных избытком электронной плотности вблизи атома кислорода, и два положительных, образованных недостатком электронной плотности в местах расположения протонов. Отсюда возникает дипольный момент молекулы воды, равный 1,86 D. Схема структуры молекулы воды представлена на рис. 34. В парообразном состоянии молекула воды имеет следующие параметры:

Расстояние O—H	0,09584 нм
Расстояние H—H	0,1515 нм
Угол H—O—H	$104^\circ 27'$

В структуре молекулы льда межатомные расстояния несколько увеличиваются и имеют следующие значения:

Расстояние O—H	0,099 нм
Расстояние H—H	0,162 нм
Угол H—O—H	$109^\circ 5'$

Молекулы воды в структуре льда соединяются ван-дер-ваальсовыми связями и дополнительно водородной связью. Межмолекулярное расстояние в структуре льда равно 0,276 нм, расстояние между молекулами жидкой воды 0,290 нм.

В целом кристаллическая структура обычного льда более рыхлая, чем жидкой воды. С этим связана более высокая плотность воды в жидком состоянии, чем в твердом. При температуре +4°C плотность чистой воды наиболее высокая и равна 1,00 г/см³. При плавлении льда при температуре 0° плотность увеличивается с 0,9168 до 0,99987 г/см³.

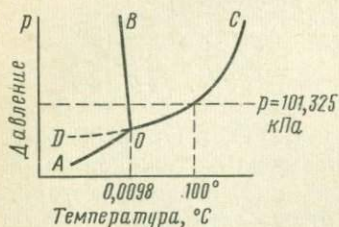


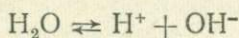
Рис. 35. Фазовая диаграмма воды

В спокойном состоянии вода легко переохлаждается и легко перегревается. В зависимости от температуры и давления изменяется агрегатное состояние воды (см. фазовую диаграмму, рис. 35). Превращаясь в пар при нормальном атмосферном давлении, вода увеличивается в объеме в 1700 раз.

На диаграмме показано состояние воды в области невысоких давлений. На ней выделяются три поля, ограниченных кривыми, которые представляют собой границы между фазами. В то же время кривые отвечают равновесию между двумя фазами: кривая AO между льдом и паром, кривая BO между льдом и жидкой водой и кривая CO между жидкой водой и паром. Точка O отвечает условиям равновесия между тремя фазами — паром, льдом и жидкостью. Она характеризуется координатами $P = 610$ Па и $t = 0,0098^\circ\text{C}$. При высоких давлениях (свыше $2 \cdot 10^8$ Па) и низких температурах образуется 5 полиморфных модификаций льда, которые обозначаются римскими цифрами — I, II, III, V и VI (ранее выделявшаяся полиморфная модификация IV не подтвердилась). Плотность перечисленных полиморфных модификаций льда более высокая, чем у воды. При давлении свыше $217 \cdot 10^7$ Па существует лед VII, плотность которого близка к $1,5$ г/см³, а температура плавления при $32 \cdot 10^8$ Па равна $+192^\circ\text{C}$.

Вода способна растворять многие вещества, в том числе газы. Однако хорошо растворяются в воде те газы, которые вступают с ней в химическое взаимодействие. Обычно же растворимость газов в воде невелика.

В жидком состоянии происходит электролитическая диссоциация воды с образованием ионов



которая увеличивается с повышением температуры. Мерой диссоциации служит ионное произведение воды:

$$K_B = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-],$$

где $[H^+]$ и $[OH^-]$ — концентрация ионов в молях на 1000 г H_2O , K_B равно 10^{-14} (при $t = 22^\circ C$) и находится в основе характеристики щелочности или кислотности среды:

Нейтральная среда — $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$
 Щелочная среда — $[H^+] < [OH^-]$
 Кислая среда — $[H^+] > [OH^-]$

Как известно, для количественной характеристики реакции среды используют некоторый условный водородный показатель, обозначает-



Рис. 36. Изменение pH в различных средах

мый pH. Он представляет собой отрицательный логарифм концентрации водородных ионов:

$$pH = -\lg [H^+].$$

Если $[H^+] = 10^{-3}$, то $pH = 3$, $pH = 7$ характеризует нейтральную среду, $pH > 7$ — щелочную среду, а $pH < 7$ — кислую. Поскольку pH — величина логарифма, то при изменении концентрации водородных ионов в геометрической прогрессии значение pH изменяется в арифметической прогрессии. Так, при повышении концентрации водородных ионов в 10 раз величина pH уменьшается на единицу, при понижении концентрации водородных ионов в 10 раз значение pH возрастает на единицу (рис. 36).

Любые воды гидросферы Земли в той или иной степени минерализованы и могут рассматриваться как природные растворы различной степени концентрации. Так, даже наиболее «чистые» дождевые воды содержат в среднем до 50 мг/л растворенных веществ. Поэтому свойства природных вод, естественно, отличаются от свойств чистой дистиллированной воды.

pH природных вод в зависимости от их происхождения колеблется в широких пределах:

<i>Вода</i>	рН
Вода щелочных почв	9—1
Морская вода	8
Речные воды	7
Дождевые воды	6
Болотные воды	4
Рудничные воды	3
Воды кислых термальных источников	1

Как отмечал В. И. Вернадский, наличие гидросферы — характерная индивидуальная форма структуры нашей планеты. Можно считать, что ничего подобного не встречается ни на одной из планет земной группы. Так, по современным данным, вода на Венере встречается в совершенно другой форме. В. И. Вернадский также показал, что вся вода нашей планеты, в каком бы состоянии она ни была — жидкая, твердая (и пленочная) или газообразная (включая весь Мировой океан), представляет единое неразрывное целое — единую водную оболочку планеты, проникнутую газами. Она охватывает всю сушу, гидросферу и тропосферу.

МОРСКАЯ ВОДА И ЕЕ СОСТАВ

Две трети поверхности Земли занимают воды Мирового океана. В нем сосредоточена большая часть воды гидросферы, и значительно меньшая часть приходится на озера, болота, реки, подземные воды и другие виды воды в горных породах литосферы. Верхняя граница гидросферы четко фиксируется поверхностью открытых водоемов, совпадающей в основном с поверхностью геоида. Нижняя граница гидросферы крайне неопределенная.

Площадь водной поверхности Земли $360,8 \cdot 10^6$ км², на сушу и внутренние моря приходится $149,2 \cdot 10^6$ км². Средняя глубина Мирового океана 3,8 км. Представление о глубинах и размерах величайших водоемов нашей планеты дают данные табл. 46.

Таблица 46

Размеры океанов (по Дефанту)

Океаны с прилегающими морями	Площадь поверхности, 10 ⁶ км ²	Объем, 10 ⁶ км ³	Средняя глубина, м	Наибольшая глубина, м
Атлантический и Ледовитый	106,2	353,5	3331	8 526
Индийский	74,9	291,9	3897	7 450
Тихий	179,7	723,7	4028	11 034
Все океаны	360,8	1369,1	3795	—

Наличие растворенных веществ определяет соленость воды Мирового океана. Количественно соленость определяется общей массой в граммах растворенного вещества в 1000 г морской воды и выражается в промилле — ‰. Более строгое определение понятия солености морской воды по норвежскому океанологу М. Кнудсену формулируется следующим образом: соленость представляет собой массу в граммах растворенного неорганического вещества в 1 кг морской воды, после того как весь бром и иод замещены эквивалентным содержанием хлора и все органическое вещество полностью окислено. Дополнительно еще вводится понятие о хлорности (содержании хлора) воды, которое определяется как содержание хлора в граммах на 1 кг морской воды, в которой бром и иод полностью замещены хлором. Согласно эмпирической формуле М. Кнудсена, между соленостью и хлорностью существует прямая зависимость:

$$S = 0,03 + 1,8050Cl,$$

где S — соленость, Cl — хлорность.

Средняя соленость морской воды Мирового океана равна 35‰, средняя величина хлорности 19‰. Возрастание солености приводит к увеличению плотности воды. Соленость Мирового океана колеблется в сравнительно узких пределах — от 33 до 36‰, если исключить прибрежные полузамкнутые водоемы тропических широт и места впадения рек. Изменение солености поверхности океана в общем носит зональный характер. Соленость достигает двух максимумов у тропиков (35,5‰), понижается у экватора (34,5‰) и в сторону Северного и Южного полюсов. С глубиной соленость несколько понижается и достигает значения 34,5‰.

Температура поверхностных вод океана в общем следует климатической зональности, искажаемой крупными океаническими течениями. В вертикальном разрезе океан можно рассматривать как двухслойную систему. Верхний относительно тонкий слой перемешивания вод занимает пространство от поверхности до глубин от десяти до нескольких сот метров. В этом слое в общем однородное распределение солености и температуры по вертикали вследствие конвективных движений и турбулентности. В нижнем слое, занимающем большую часть объема Мирового океана, температура с глубиной понижается, достигая минимальных значений у самого дна. Вертикальное распределение солености в общем меняется от места к месту, но тем не менее плотность воды с глубиной повышается, и отдельные слои воды достигают устойчивой стратификации. Представляется, что нижний слой состоит из отдельных относительно тонких прослоек с большим простираем в горизонтальном направлении. На рис. 37 приведен типичный пример вертикального распределения температуры и солености в океане в области умеренных широт.

Английский исследователь А. Маркет в 1819 г. представил доклад в Королевское общество, в котором впервые высказал предположение о том, что относительный состав морских солей является постоянным. Это положение окончательно было доказано после анализов

77 проб океанической воды, выполненных В. Диттмаром в 1884 г. и ранее собранных экспедицией на судне «Челленджер» в 1873—1876 гг. Повторные анализы многих исследователей лишь подтвердили основное правило: относительное соотношение главных растворенных компонентов океана остается постоянным во всем его объеме. По данным Г. Свердрупа и др. (1946), состав нормальной морской воды при солёности 35‰, температуре 8°C, плотности 1,025 г/см³ и pH = 8,17 характеризуется следующими величинами (табл. 47).

Таблица 47

Состав нормальной морской воды

Ионы	Растворенное вещество, г/кг	ммоль/л	ммоль·экв/л
Cl ⁻	19,360	560,70	560,70
SO ₄ ²⁻	2,701	28,88	57,76
Br ⁻	0,066	0,85	0,85
F ⁻	0,001	0,07	0,07
CO ₂	} 0,001	0,01	—
H ₂ CO ₃			
HCO ₃ ⁻	0,116	1,90	} «Карбонатная щелочность»
CO ₃ ²⁻	0,012	0,20	
H ₃ BO ₃	0,022	0,35	—
H ₂ BO ₃ ⁻	0,005	0,08	0,08
			2,38
Na ⁺	10,770	480,80	619,38
Mg ²⁺	1,298	54,78	480,80
Ca ²⁺	0,408	10,46	109,56
K ⁺	0,387	10,18	20,92
Sr ²⁺	0,014	0,15	10,18
			0,30
	35,161	621,76 — 619,38 = 2,38	= избыток оснований.

Принимая всю сумму растворенных веществ, определяющих солёность Мирового океана, за 100%, можно показать, что 95,8% приходится на главные ионы (представленные в табл. 47) и только 4,2% — на остальные химические элементы, вместе взятые. Таким образом,

химический состав морской воды в основном определяется немногими элементами и их ионами.

Исследования взаимодействия между ведущими ионами в морской воде, проведенные Р. Гареллсом и Т. Г. Томпсоном (1962), показали, что катионы существуют преимущественно как не связанные ионы. Так, только около 9% кальция, 13% магния и только 1% натрия и калия ассоциировано с анионами. Что касается самих анионов, то половина сульфатных ионов, одна треть бикарбонатного и 90% карбонатного спарены с катионами, ион хлора находится полностью в свободном состоянии.

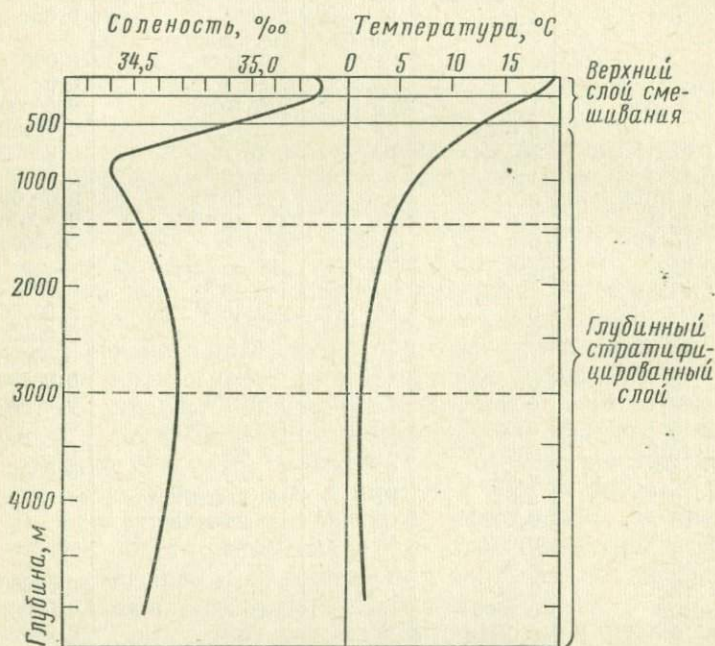


Рис. 37. Пример вертикального распределения солености и температуры в океане, в средних широтах (по Я. Мияки, 1965)

В морской воде присутствуют все химические элементы таблицы Д. И. Менделеева, но большая их часть находится в низких концентрациях (табл. 48).

Те элементы, которые в гидросфере составляют менее $10^{-6}\%$, могут быть отнесены к рассеянному и редким элементам морской воды. Некоторые из них, несмотря на относительно низкую концентрацию, играют важную роль в геохимических процессах моря и в жизни морских организмов. Особая роль принадлежит азоту, фосфору и кремнию, которые усваиваются живыми организмами и концентрация которых во многих случаях контролируется ростом и размножением морских животных и растений.

Средний химический элементарный состав воды океанов

(по А. П. Виноградову)

 $(S = 35,00 \text{ ‰}, Cl = 19,375 \text{ ‰})$

Элемент	%	мг/л	Элемент	%	мг/л
H	10,73	—	In	$(1 \cdot 10^{-9})$	0,0001
He	—	0,000005—	Sn	$3 \cdot 10^{-7}$	0,003
Li	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,15	Sb	$5 \cdot 10^{-8}$	0,0005
Be	$6 \cdot 10^{-11}$	0,0000006	Te	Не известно	—
B	$4 \cdot 10^{-4}$	4,6	I	$5 \cdot 10^{-6}$	0,05
C	—	28	Xe	Не известно	—
N	—	0,5	Cs	$3,7 \cdot 10^{-8}$	0,00037
O	85,77	—	Ba	$2 \cdot 10^{-6}$	0,02
F	$1,3 \cdot 10^{-4}$	1,3	La	$2,9 \cdot 10^{-10}$	0,0000029
Ne	—	0,0001	Ce	$1,3 \cdot 10^{-10}$	0,0000013
Na	1,03534	10,354	Pr	$6 \cdot 10^{-11}$	0,0000006
Mg	0,1297	1,297	Nd	$2,3 \cdot 10^{-11}$	0,00000023
Al	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,01	Sm	$4,2 \cdot 10^{-11}$	0,00000042
Si	$3 \cdot 10^{-4}$	3,0	Eu	$1,1 \cdot 10^{-10}$	0,0000011
P	$7 \cdot 10^{-6}$	0,07	Gd	$6 \cdot 10^{-11}$	0,0000006
S	0,089	890	Tb	Не известно	—
Cl	1,93534	19354	Dy	$7,3 \cdot 10^{-11}$	0,00000073
Ar	—	0,6	Ho	$2,2 \cdot 10^{-11}$	0,00000022
K	0,03875	387,5	Er	$6 \cdot 10^{-11}$	0,0000006
Ca	0,0408	408	Tm	$1 \cdot 10^{-11}$	0,0000001
Sc	$4 \cdot 10^{-9}$	0,00004	Yb	$5 \cdot 10^{-11}$	0,00000052
Ti	$1 \cdot 10^{-7}$	0,001	Lu	$1 \cdot 10^{-10}$	0,0000012
V	$3 \cdot 10^{-7}$	0,003	Hf	Не известно	—
Cr	$2 \cdot 10^{-9}$	0,00002	Ta	То же	—
Mn	$2 \cdot 10^{-7}$	0,002	W	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0001
Fe	$1 \cdot 10^{-6}$	0,01	Re	Не известно	—
Co	$5 \cdot 10^{-8}$	0,0005	Os	Не известно	—
Ni	$2 \cdot 10^{-7}$	0,002	Ir	То же	—
Cu	$3 \cdot 10^{-7}$	0,003	Pt	» »	—
Zn	$1 \cdot 10^{-6}$	0,01	Au	$4 \cdot 10^{-10}$	0,000004
Ga	$3 \cdot 10^{-9}$	0,00003	Hg	$3 \cdot 10^{-9}$	0,00003
Ge	$6 \cdot 10^{-9}$	0,00006	Tl	$1 \cdot 10^{-9}$	0,00001
As	$1 \cdot 10^{-7}$	0,003	Pb	$3 \cdot 10^{-9}$	0,00003
Se	$1 \cdot 10^{-8}$	0,0001	Bi	$2 \cdot 10^{-8}$	0,0002
Br	$6,6 \cdot 10^{-3}$	66	Po	?	—
Kr	—	0,0003	At	Не известно	—
Rb	$2 \cdot 10^{-5}$	0,2	Rn	$6 \cdot 10^{-20}$	$6 \cdot 10^{-14}$
Sr	$8 \cdot 10^{-5}$	8,0	Fr	Не известно	—
Y	$3 \cdot 10^{-8}$	0,0003	Ra	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-10}$
Zr	$5 \cdot 10^{-9}$	0,00005	Ac	$2 \cdot 10^{-20}$	$2 \cdot 10^{-16}$
Nb	$1 \cdot 10^{-9}$	0,00001	Th	$1 \cdot 10^{-9}$	0,00001
Mo	$1 \cdot 10^{-6}$	0,01	Pa	$5 \cdot 10^{-15}$	$5 \cdot 10^{-11}$
Tc	Не известно	—	U	$3 \cdot 10^{-7}$	0,003
Ru	То же	—	I ₀	$5 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{-10}$
Rh	» »	—	²²⁸ Th	$7 \cdot 10^{-19}$	$7 \cdot 10^{-15}$
Pd	» »	—	(RdTh)		
Ag	$3 \cdot 10^{-8}$	0,0003			
Cd	$1 \cdot 10^{-8}$	0,0001			

Особое место в составе морской воды занимают растворенные газы— азот, кислород, сероводород, связанные с атмосферой и живым веществом. Некоторые пределы содержания природных газов в морской воде можно представить по следующим данным:

Газ	мл/л
Азот	8,4—14,5
Кислород	0—9
Общая углекислота	34—56
Аргон	0,2—0,4
Сероводород	0—22
Гелий и неон	$1,7 \cdot 10^{-4}$

Основные особенности распространения и поведения газов, растворенных в морской воде, описаны ниже.

Азот. Молекулярный азот поступает в морскую воду преимущественно из атмосферы и растворяется в воде пропорционально давлению согласно закону Генри. Растворимость азота в морской воде уменьшается с увеличением температуры и солёности, что, впрочем, характерно и для других газов. Изучение вертикального распределения азота в океане показало, что он распространён более или менее равномерно и находится в состоянии, близком к насыщению. Часть азота приносится реками в виде соединений; однако эта часть значительно менее распространена, чем азот атмосферного происхождения. Вероятно, в морях протекают биохимические процессы, вызывающие изменение азота. В море обнаружены некоторые азотофиксирующие бактерии, способные связывать свободный азот в его соединения, аналогично клубеньковым бактериям, живущим в корнях бобовых растений на суше. Обнаружены также бактерии, вызывающие противоположный процесс — денитрификацию. Роль этих процессов в общем балансе азота невелика. Растворимость в морской воде инертных газов достигает состояния насыщения аналогично азоту.

Кислород. Свободный молекулярный кислород поступает из атмосферы и образуется при фотосинтезе фитопланктоном в верхних слоях моря. Расходуется он при дыхании животных и при окислении различных веществ преимущественно органического происхождения — трупов растений и животных, особенно тонкодисперсных (микроорганизмов). Наиболее обогащены кислородом верхние горизонты моря, с глубиной количество его уменьшается. Однако перемещения водных масс часто нарушают устойчивую стратификацию распределения кислорода.

Количество растворенного кислорода в морской воде определяется температурой, солёностью и давлением. В верхних слоях моря он находится в равновесии с атмосферой (по закону Генри). Содержание кислорода в Арктике достигает 4—5 мл/л, в тропических широтах — 8 мл/л. Распределение кислорода по глубинам зависит от динамики водных масс — горизонтальных и вертикальных течений и волнений. В глубинных частях моря O_2 легко расходуется на окисление. Однако в Атлантическом океане, который изучен лучше других океанов, основ-

ная масса вод глубже 1500 м содержит более 5 мл/л кислорода, что соответствует 70—90% насыщения. Это связано с опусканием холодных полярных вод, содержащих значительные количества кислорода, в придонные части и последующим их движением в сторону экватора. Кроме того, при низких температурах процессы окисления протекают медленно и кислород сохраняется. В пределах глубин 1400—2000 м в Атлантике находится слой, обедненный кислородом, — от 4 до 1 мл/л и ниже. Это связано с усиленным его расходом на окислительные органических остатков при сравнительно высокой температуре воды.

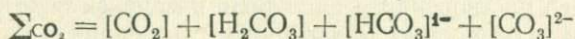
Наиболее богата кислородом верхняя, насыщенная планктоном, хорошо аэрированная зона, достигающая глубин 200—300 м. Глубина слоя наиболее интенсивного фотосинтеза зависит от сезона года, от силы освещения и количества питательных солей. В высоких и средних широтах глубина слоя максимального фотосинтеза достигает 50 м, в экваториальных водах — до 70—100 м. В замкнутых водоемах с плохой аэрацией наблюдается быстрое понижение содержания O_2 с глубиной вплоть до полного его исчезновения.

Углекислота. Растворенный углекислый газ по сравнению с азотом и кислородом присутствует в океанической воде в небольших количествах в пределах десятых долей мл/л. Объясняется это низким парциальным давлением CO_2 в атмосфере. При солености 35‰ и температуре 0°C в равновесии с атмосферой в морской воде (в верхних горизонтах) содержится 0,478 мл/л CO_2 . Кроме атмосферы, источником двуокиси углерода в морской воде служат процессы окисления остатков организмов, брожение, дыхание живых организмов, отчасти вулканические эманации и привнос реками.

Атмосферный воздух содержит 0,03 объемных процентов CO_2 и общая его масса в атмосфере достигает $0,0233 \cdot 10^{20}$ г. В морской воде двуокись углерода находится в угольной кислоте, бикарбонатном и карбонатном ионе (см. табл. 47), поэтому общая ее масса во всем объеме Мирового океана равна $1,4 \cdot 10^{20}$ г. Таким образом, в океане содержится в 60 раз больше углекислоты, чем в атмосфере Земли.

С глубиной в связи с окислением органических веществ содержание углекислоты постепенно повышается. На глубине около 10 м наблюдается небольшой минимум содержания углекислоты, обусловленный ее поглощением в процессе фотосинтеза. Причем при фотосинтезе используется не только растворенный углекислый газ, но и другие формы углекислоты.

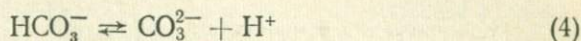
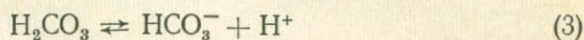
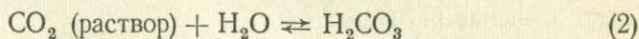
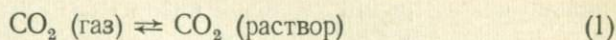
Все формы нахождения углекислоты в море образуют так называемую карбонатную систему:



Она тесно связана с концентрацией водородных ионов (рН). Кроме того, с карбонатной системой непосредственно связаны ионы кальция, а косвенно и весь ионный комплекс морской воды. При этом нужно подчеркнуть, что карбонатная система является одной из наиболее сложных систем химических равновесий в природных водах и имеет

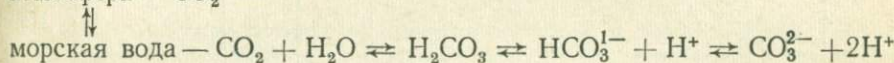
исключительно важное значение для геохимических процессов Мирового океана.

Если углекислота находится в контакте с водным раствором, устанавливаются следующие равновесия:



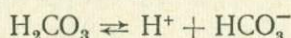
При поступлении CO_2 в воду из атмосферы все эти отдельные равновесия теснейшим образом связаны друг с другом и определяются парциальным давлением атмосферной CO_2 :

атмосфера — CO_2

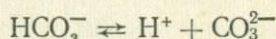


Реакции 3 и 4 протекают исключительно быстро, реакции гидратации растворенной двуокиси углерода и дегидратация угольной кислоты 1 и 2 — относительно медленно. Все формы нахождения углекислоты в море находятся в равновесии друг с другом и с водородными ионами. В то же время морская вода содержит избыток оснований по сравнению с суммой анионов сильных кислот (табл. 47), который называется щелочным резервом. Он эквивалентен сумме бикарбонатных, карбонатных и боратных ионов.

Угольная кислота имеет две степени диссоциации:



и



Отсюда в соответствии с законом действующих масс при данной температуре можно вычислить значения констант равновесия:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad \text{и} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]},$$

где K_1 и K_2 — соответствующие термодинамические константы равновесия, зависящие от температуры и давления.

С изменением концентрации водородных ионов в карбонатной системе связано колебание значений рН, которое в морской среде отклоняется от нейтральной реакции в сторону слабо щелочной. Значение рН в морской воде зависит главным образом от концентрации угольной кислоты и колеблется от 7,7 до 8,35. Используя первую константу диссоциации угольной кислоты, мы можем написать:

$$\text{H}^+ = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot K_1}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Следовательно, концентрация ионов водорода прямо пропорциональна содержанию угольной кислоты и обратно пропорциональна содержанию бикарбонатного иона. Очевидно, что значение рН прямо пропорционально концентрации бикарбонатного иона и обратно пропорционально концентрации угольной кислоты. На величину рН в морской воде влияют температура и давление. Повышение температуры уменьшает значение рН (табл. 49).

Таблица 49

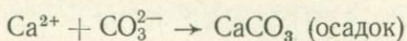
Концентрация компонентов карбонатной системы в морской воде в зависимости от рН и температуры при солёности 35 ‰ (в процентах от их суммы)

t, °C	Компоненты	рН					
		7,4	7,6	7,8	8,0	8,2	8,4
0	[CO ₂ + H ₂ CO ₃]	5,1	3,3	1,9	1,3	0,8	0,5
	[HCO ₃ ⁻]	93,5	94,6	94,8	93,5	91,2	87,5
	[CO ₃ ²⁻]	1,4	2,1	3,3	5,2	8,0	12,0
		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
20	[CO ₂ + H ₂ CO ₃]	3,6	2,2	1,3	0,9	0,5	0,3
	[HCO ₃ ⁻]	94,1	94,3	93,0	90,3	86,1	80,0
	[CO ₃ ²⁻]	2,3	3,5	5,7	8,8	13,4	19,7
		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

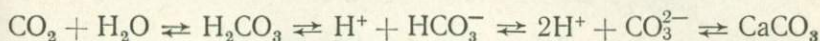
Основным фактором, определяющим равновесие карбонатной системы, является двуокись углерода, содержание которой подвержено колебаниям. Даже небольшое уменьшение концентрации двуокиси углерода в результате фотосинтеза вызывает переход части гидрокарбонатных ионов в карбонатные и увеличение рН. Увеличение CO₂ на глубинах при окислении органических веществ определяет почти полное исчезновение карбонатных ионов и уменьшение рН.

С карбонатной системой связан процесс выделения из морской воды карбоната кальция CaCO₃. Выпадение из раствора осадка CaCO₃ определяется главным образом концентрацией тех ионов, с которыми кальций образует наименее растворимые соли, в данном случае с

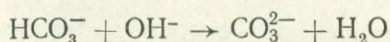
ионом CO_3^{2-} . Если этот ион достигает определенной концентрации, то образуется малорастворимый осадок по схеме



Взаимосвязь компонентов карбонатной системы в морской воде с карбонатом кальция можно представить себе в следующем виде:



Следовательно, увеличение CO_2 способствует растворению карбоната кальция в связи с увеличением содержания гидрокарбонатных ионов. Уменьшение CO_2 способствует уменьшению H^+ и вызывает сдвиг равновесия вправо в реакции

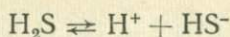


При достижении соответствующей концентрации иона CO_3^{2-} происходит выпадение карбоната кальция в осадок. Увеличение концентрации этого иона происходит при увеличении рН, повышении температуры воды и солёности. Причем повышение температуры и солёности непосредственно ведет к увеличению K_2 (второй константы диссоциации угольной кислоты), а через нее и к увеличению концентрации карбонатного иона.

Обычная океаническая вода пересыщена карбонатом кальция, но осадок CaCO_3 может не выделяться из раствора в течение продолжительного времени. Наибольшие величины перенасыщения наблюдаются в низких широтах, характеризующихся высокой температурой воды, усиленным фотосинтезом, понижающим концентрацию CO_2 (и способствующим увеличению концентрации CO_3^{2-}), значительным испарением. Область значительного пресыщения морской воды карбонатом кальция приурочена к экваториальным и тропическим зонам и некоторой части средних широт, преимущественно к глубинам 0—400 м. Это наиболее продуктивная зона карбонатообразования в море; в ней происходит выпадение в осадок основной части карбоната кальция главным образом через организмы планктона и бентоса с известковым скелетом и отчасти химическим путем в области шельфа тропических широт. Так, на Багамской банке дно площадью около 10 000 км² покрыто мельчайшими кристаллами кальция.

Сероводород. Занимает значительно меньшее место в геохимических процессах океана, чем другие элементы. В морях открытого типа он образует небольшие концентрации порядка нескольких мл/л и меньше, в глубоководных условиях и замкнутых водоемах роль его исключительно возрастает и выступает на первое место. Растворимость H_2S в природных водах значительно выше растворимости других газов. Так, при парциальном давлении в 10^6 Па растворимость H_2S в воде равна 4630 мл/л. Высокая растворимость сероводорода связана с большой величиной дипольного момента его молекулы (в отличие от молекул азота и кислорода).

Сероводород присутствует в морской воде в виде молекул H_2S и гидросульфидных ионов:

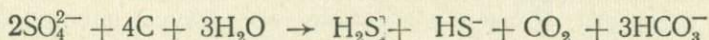


Ограниченное распространение сероводорода в морской воде связано с наличием свободного кислорода, который легко окисляет сероводород по схеме



Образуются и другие продукты окисления — $S_2O_3^{2-}$, HSO_3^- , HSO_2^- . Окисляется сероводород также биохимическим путем, в результате деятельности тионовых бактерий и серобактерий.

Источниками сероводорода в морской воде являются два биохимических процесса, протекающих с участием микроорганизмов: 1) восстановление сульфатов морской воды и 2) разложение остатков организмов с выделением серы, входящей в состав органических веществ. Первый процесс имеет решающее значение. Он протекает при участии особого вида бактерий — *Microspira* по схеме



Процесс восстановления сульфатов может происходить только в бескислородных условиях (анаэробной среде) и при наличии значительных количеств органических веществ, поэтому наблюдается он в тех местах природных водоемов, где затруднено поступление кислорода и накапливается органическое вещество: в подземных водах, на дне некоторых озер и замкнутых морей. Сероводород обнаружен в придонных слоях глубоководных впадин. Восстановление сульфатов интенсивно происходит в глубинных частях Черного моря, большая часть объема которого заражена сероводородом. Незначительные количества сероводорода отмечаются у дна южной части Каспийского моря и в глубоких фиордах Норвегии.

МАТЕРИКОВЫЕ ВОДЫ

К материковым мы относим воды, которые тесно связаны с сушей: ледники, вода озер, болот, речные, подземные воды, включая термальные воды вулканических областей. Большая часть вод суши образуется за счет атмосферных осадков, которые отличаются минимальной минерализацией, сохраняющейся обычно в ледниках. Выпавшие в виде дождя осадки и талые снеговые и ледниковые воды стекают в пониженные части рельефа и в большинстве случаев в океан в виде рек и временных потоков. Часть вод идет на пополнение запаса подземных вод (инфильтрация через почву). При инфильтрации воды соприкасаются с минералами, горными породами, почвами и живыми организмами, частично растворяют их и минерализуются. Химический состав вод зависит от конкретных физико-географических и физико-химических условий стока.

Согласно О. А. Алекину (1966), химический состав природных вод можно условно разделить на пять групп:

1. Главные ионы воды, присутствующие в наибольшем количестве.
2. Растворенные газы.
3. Биогенные элементы (соединения азота, фосфора, кремния).
4. Микроэлементы, к которым относятся все остальные химические элементы.
5. Органические вещества.

Химический состав природных вод материков в отличие от океанической воды в общем довольно разнообразный. Они содержат перечисленные выше компоненты в различных пропорциях. В пределах земной коры, которая омывается природными водами, можно выделить три источника минерализации: а) изверженные и метаморфические горные породы, дающие при химическом выветривании растворимые соединения, б) залежи некоторых осадочных пород, состоящие из растворимых солей (карбонаты, сульфаты, хлориды и др.), представленные известняками, мергелями, доломитами, гипсами и каменной солью, 3) соли, рассеянные и адсорбированные в осадочных горных породах, коре выветривания и почве. Кроме горных пород, большое значение в минерализации природных вод имеют вулканические извержения, дающие газообразные природные соединения некоторых элементов (H_2S , HCl , NH_3 , BH_3), впоследствии окисляющиеся.

Наиболее подвижные части материковых вод связаны с реками и озерами. Геохимическое значение ледников в геохимическом балансе элементов биосферы в общем небольшое. Большинство вод суши относится к так называемым пресным водам (воды с малой минерализацией). Согласно О. А. Алекину (1953), по степени минерализации (т. е. по содержанию ионов) речные воды можно разделить на четыре группы:

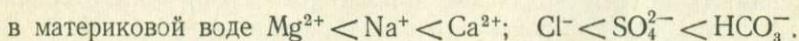
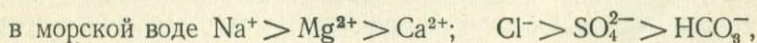
Степень минерализации

мг/л

1. Воды малой минерализации	до 200
2. Воды средней минерализации	200—500
3. Воды повышенной минерализации	500—1000
4. Воды высокой минерализации	свыше 1000

Большинство рек земного шара имеют малую и среднюю минерализацию. То же относится к большинству озер. Согласно данным Ф. Кларка, химический состав солевой (ионной) части воды рек и озер различных материков может быть представлен в виде табл. 50.

Если сравнить данные таблицы с химическим составом солевой части Мирового океана, то перед нами выступит резкое различие, которое можно выразить следующим образом:



Химический состав материковых вод
(в массовых процентах)

Ионы	Северная Америка	Южная Америка	Европа	Азия	Африка	Мировое среднее
CO_3^{2-}	33,4	32,5	40,0	36,6	32,8	35,2
SO_4^{2-}	15,3	8,0	12,0	13,0	8,7	12,1
Cl^-	7,4	5,8	3,4	5,3	5,7	5,7
SiO_2	8,6	18,9	8,7	9,5	17,9	11,7
NO_3^-	1,2	0,6	0,9	1,0	0,6	0,9
Ca^{2+}	19,4	18,9	23,2	21,2	19,0	20,4
Mg^{2+}	4,9	2,6	2,4	3,4	2,7	3,4
Na^+	7,5	5,0	4,3	6,0	4,9	5,8
K^+	1,8	2,0	2,8	2,0	2,4	2,1
$(\text{Fe}, \text{Al})_2 \text{O}_3$	0,7	5,7	2,4	2,0	5,5	2,7
Соленость мг/л	341		205			

Таким образом, несмотря на некоторое сходство в материковых и морских водах главных ионов, содержания их обратно пропорциональны. В большинстве рек в составе воды преобладают ионы HCO_3^- и Ca^{2+} .

Химический состав рек испытывает сезонные колебания. Наибольшая минерализация наблюдается зимой во время питания рек грунтовыми водами, наименьшая обычно во время половодья, сезона дождей или таяния ледников. Состав речных вод зависит от физико-географических условий. Так, в зонах избыточного увлажнения наблюдается пониженная минерализация вод. Изменяется минерализация также вдоль течения реки в зависимости от притоков, водосбор которых находится в иных условиях формирования.

Минерализация воды озер зависит от их происхождения, истории и современных физико-географических условий. Озера гумидной зоны обычно пресные, мало минерализованы (Ладожское, Онежское, Мичиган, Гурон и др.). Озера аридной зоны в результате интенсивного испарения отличаются повышенной минерализацией и имеют своеобразный ионный состав. Особую историю имеют озера морского происхождения, такие как Аральское и Каспийское моря. Они сохраняют ионный состав морской воды с преобладанием ионов Na^+ и Mg^{2+} . В то

же время для них характерно общее опреснение — понижение солености и повышение (против морской среды) пропорции ионов Ca^{2+} и HCO_3^- — континентальное влияние. В целом химический состав озерной воды более однородный по объему водоема, чем состав речной воды. Только в глубоких озерах наблюдается в вертикальном разрезе неоднородность газового состава. В соляных озерах аридной зоны концентрация солей может превышать 200 г/кг, причем состав воды находится в динамическом равновесии с твердыми солями, осаждаемыми на дне водоема. Наиболее часто в соляных озерах преобладают сульфатные и хлоридные соли с растворенными в воде ионами SO_4^{2-} и Cl^- .

Подземные воды находятся в непрерывном контакте с минералами горных пород самого различного состава в течение продолжительного времени, поэтому они характеризуются различной минерализацией. У значительной части подземных вод нарушен водообмен с водоносными горизонтами и отсутствует связь с атмосферными водами. Поэтому воды такого типа обычно лишены свободного кислорода (он израсходован на окисление различных минералов).

Практически в земной коре мы не знаем горных пород, в массе которых полностью бы отсутствовала вода. Из подземных вод грунтовые залегают вблизи поверхности Земли и участвуют в общем круговороте воды на земном шаре. Одновременно они являются источником питания многих рек в период, когда другие источники питания иссякают. Грунтовые воды, пополняющиеся за счет атмосферных осадков, содержат растворенный кислород, который выступает в качестве одного из главных химических факторов коры выветривания (в частности, энергично проявляет активность в зоне окисления сульфидных месторождений). Минерализация грунтовых вод тесно связана с физико-географическими условиями. Так, на севере воды мало минерализованы, богаты органическим веществом, имеют кислую реакцию среды ($\text{pH} < 7$). Южнее минерализация их возрастает и в аридной зоне достигает максимального значения. В этой зоне в связи с интенсивным испарением происходит засоление почв, грунтовые воды высокой степени минерализации имеют щелочную реакцию ($\text{pH} = 8-9$).

КРУГОВОРОТ ВОДЫ НА ЗЕМЛЕ И ЕГО ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Под влиянием солнечной радиации воды гидросферы Земли находятся в непрерывном движении — в непрерывном круговороте. Вода в виде паров атмосферной влаги, атмосферных осадков и речного стока, в виде течений в океанах перемещается на большие расстояния. Находясь в атмосфере, она максимально насыщается свободным кислородом и затем расходует его, соприкасаясь с верхними слоями литосферы. В процессе круговорота в единую систему связываются все воды гидросферы, а также осуществляется тесная связь природных вод с атмосферой, литосферой и живым веществом планеты.

В общем круговороте воды на Земле можно выделить отдельные звенья: атмосферное, океаническое, литогенное, биогенное и промыш-

ленно-хозяйственное. Последнее звено имеет тенденцию к возрастанию. Наиболее разнообразны процессы литогенного звена, включающие инфильтрацию, поверхностный и подземный сток, подъем воды к поверхности и последующее испарение. В биогенном звене в отличие от других происходит разложение воды, которая используется растениями в процессе фотосинтеза для построения основных тканей организма.

В принципе круговорот воды состоит из трех этапов: испарения — E , атмосферных осадков — P и речного стока — R . Отсюда соотношение прихода и расхода в процессе круговорота воды можно выразить рядом простых уравнений.

Для периферийной части суши p , дающей сток в Мировой океан, количество испарившейся воды равно

$$E_p = P_p - R_p, \quad (1)$$

для бессточных замкнутых областей суши a

$$E_a = P_a, \quad (2)$$

для Мирового океана m

$$E_m = P_m + R_p, \quad (3)$$

для Земли в целом

$$E = E_p + E_a + E_m = P_p + P_a + P_m = P. \quad (4)$$

Уравнение 1 показывает, что количество воды, испаряющейся с периферийной части суши, равно количеству осадков за вычетом речного стока, поступившего в океан. В уравнении 2 для бессточных областей испарение в год соответствует годовым осадкам. Из уравнения 3 следует, что с океана больше испаряется воды, чем выпадает на его поверхность. Недостаток компенсируется речным стоком с суши. По уравнению 4 испарение с поверхности всей Земли равно осадкам, выпавшим на всю ее поверхность. Согласно расчетам М. И. Львовича (1966), $520\,000\text{ км}^3$ воды гидросферы ежегодно приводится в движение через атмосферу и последующий сток (табл. 51).

По данным таблицы видно, что ежегодно суша омывается $36\,380\text{ км}^3$ воды, куда следует добавить 1750 км^3 воды, образующейся за счет таяния материкового льда полярных стран и питания океана айсбергами. Это огромное количество воды ежегодно производит большую геологическую работу по выносу материала суши в море. При этом большая часть приходится на механически переносимый материал — механические взвеси и материал волочения, которые служат источником всех терригенных осадочных пород. Однако в процессе стока воды с материков выносятся также большие количества растворенных веществ, которые О. А. Алекин подразделяет на пять групп: 1) растворенных солей, куда входят главные ионы, 2) биогенных элементов, 3) микроэлементов, 4) органических веществ, 5) минеральных коллоидов (соединения Fe, Al, Si).

Ежегодный годовой баланс воды на Земле
(по М. Львовичу, 1966)

Обозначения	Элементы водного баланса	Объем, км ³	Слой, мм	Процент от атмосферных осадков земного шара
<i>Периферическая часть суши (117,504·10⁶ км²)</i>				
R_p	Осадки	101 000	859	19,4
R_p	Речной сток	36 380	309	7,0
E_p	Испарение	64 620	550	12,4
<i>Замкнутая часть суши (31,124·10⁶ км²)</i>				
R_a	Осадки	7 400	238	1,4
E_a	Испарение	7 400	238	1,4
<i>Мировой океан (361,455·10⁶ км²)</i>				
R_m	Осадки	411 600	1140	79,2
R_p	Приток речных вод	36 380	100	7,0
E_m	Испарение	447 980	1240	86,2
<i>Земной шар (510,083·10⁶ км²)</i>				
P	Осадки	520 000	1020	100,0
E	Испарение	520 000	1020	100,0

Таблица 52

Размер ионного стока в океан по частям света

Часть света	Площадь, млн. км ²	Водный сток, км ³	Ионный сток, млн. т
Азия	42,275	12 850	583
Африка	29,8	5 390	425
Северная Америка	20,4	4 655	421
Южная Америка	18,0	7,450	442
Европа	11,32	2,845	222
Австралия	7,965	350	79
Малайский архипелаг	3,2	—	144
Вся суша	132,96	35 560	2316

Определив некоторую среднюю концентрацию минеральных веществ в воде, стекающей в океан, можно рассчитать их общее количество. Расчеты такого рода в последнее время были выполнены советским гидрохимиком О. А. Алекиным. Величину стока с периферийной части суши он определил в 35 560 км³ воды в год. Это несколько меньше, чем по расчетам М. Львовича. Однако расхождение не имеет существенного значения, поскольку речь идет об ориентировочном расчете. В качестве средней минерализации была принята величина 89,2 мг/г — среднее между средними составами речного стока с территории Северной Америки и СССР (табл. 52).

Количество отдельных видов главных ионов, ежегодно выносимых в Мировой океан со всей поверхности суши, представлено в табл. 53. По расчетам О. А. Алекиной, вместе с органическими веществами общий сток растворенных веществ в океан округленно составит 3200 млн. т.

Таблица 53

Ионный состав материкового стока в океан

Размерность	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Сумма ионов
Средний состав, мг/л	13,9	3,3	6,1	47,6	11,9	6,4	89,2
Массовые проценты	15,6	3,7	6,8	53,4	13,3	7,2	100,0
Моль/л	0,694	0,271	0,244	0,78	0,248	0,181	2,418
% экв.	28,7	11,2	10,1	32,3	10,2	7,5	100,0
Ежегодный вынос в океан, млн. т	494	117	217	1692	423	228	3171

Литература

- А лекин О. А. Химия океана. Л., Гидрометеонздат, 1966.
 А лекин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеонздат, 1970.
 В иноград ов А. П. Введение в геохимию океана. М., «Наука», 1967.
 Г ольдбер г Э. Д. Геохимия моря. — В сб. «Геохимия литогенеза», М., ИЛ, 1963.
 R i l e y J. P. and S k i r r o w G. Chemical Oceanography. Academic Press, London and New-York, 1965.
 S v e r d r u p H. H., J o n h n s o n M. W., F l e m i n g R. H. The Oceans their Physics, Chemistry and General Biology, Prentice—Hall, 1946.

Глава VII

АТМОСФЕРА

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА АТМОСФЕРЫ ЗЕМЛИ

Атмосфера — газообразная воздушная оболочка Земли, масса которой оценивается величиной $5,15 \cdot 10^{15}$ т. Большая часть массы атмосферы (9/10) сосредоточена в слое до высоты 16 км, выше 100 км находится одна миллионная часть массы атмосферного воздуха.

По сравнению с другими внутренними планетами солнечной системы Земля имеет относительно обширную атмосферу, уступая в этом отношении только Венере. Однако земная атмосфера не идет ни в какое сравнение с мощными атмосферами больших планет, у которых большая часть массы состоит из газовых компонентов. Относительно массы всей Земли атмосфера составляет ничтожную долю, всего лишь 0,00009%.

Максимальная высота атмосферы над поверхностью Земли не может быть установлена с какой-либо определенностью, поскольку плотность воздуха экспоненциально уменьшается с высотой. Некоторые оптические и электрические явления в атмосфере наблюдаются на высотах порядка 1100 км, что позволяет судить о присутствии на этой высоте следов атмосферного воздуха.

Основные физические свойства атмосферного воздуха заключаются в следующем. Молекулярная масса сухого воздуха равна 28,966. Она отражает основной азотно-кислородный состав. Плотность сухого воздуха при давлении 760 мм рт. ст. равна 1,2928 кг/м³, или 0,012928 г/см³. Изменение давления, температуры и плотности до высоты 15 км в стандартной атмосфере представлено в табл. 54.

Таблица 54

Изменение давления, температуры и плотности
в стандартной атмосфере

Высота, км	Давление, мм рт. ст.	Плотность, кг/м ³	Температура, °С
0	760,0	1,2255	+15,0
1	674,1	1,1120	+8,5
2	596,2	1,0068	+2,0
3	525,8	0,9094	-4,5
4	462,3	0,8193	-11,0
5	405,1	0,7363	-17,5
6	353,8	0,6598	-24,0
7	307,9	0,5896	-30,5
8	266,9	0,5252	-37,5
9	230,4	0,4664	-43,5
10	198,2	0,4127	-50,0
11	169,7	0,3614	-55,0
12	145,0	0,3090	-55,0
13	124,0	0,2642	-55,0
14	106,0	0,2259	-55,0
15	90,6	0,1931	-55,0

Нижний слой атмосферы до высоты 11 км в полярных странах и 17 км в тропических называется *тропосферой*. Тропосфера — зона интенсивного перемешивания воздушных масс, поэтому химический состав ее весьма однородный. Температура воздуха в тропосфере с высотой уменьшается в среднем на 0,5°С на 100 м; верхняя граница тропосферы отмечается так называемой *тропопаузой* — слоем постоян-

ной температуры (примерно минус 55°C, см. табл. 54). Выше тропопаузы начинается *стратосфера*. Для нее характерно уменьшение турбулентного перемешивания воздуха. Свыше 35 км температура начинает повышаться и приблизительно на высоте 50 км достигает 0°. Еще выше температура снова понижается. На высоте 70 км она падает примерно до -60°C. Свыше 80 км снова появляется температурная инверсия и температура резко возрастает. В настоящее время допускают, что максимальные значения температур имеют место на границе между ионосферой и экзосферой. *Экзосфера*, или, иначе говоря, *верхняя атмосфера*, переходит в межзвездное мировое пространство.

Высота, км	Обозначения, рекомендованные МГГС				
	Химические реакции	Ионизация	Состав	Температура	Диссипация
1000					Экзосфера
500			Гетеросфера	Термосфера	
400					
300		Ионосфера			
200					
100			Гомопауза	Мезопауза	
50	Хемосфера			Мезосфера	
30				Стратопауза	
20			Гомосфера	Стратосфера	
10				Тропопауза	
5					
1				Тропосфера	

Рис. 38. Вертикальное строение атмосферы

Второй максимум температур, испытывающий сезонные колебания, приурочен к высоте 400 км. Температура второго максимума, вероятно, около 3000 К. Следует отметить, что известные успехи в изучении верхней атмосферы достигнуты в последнее время в связи с применением ракет и искусственных спутников. Полученные данные дают возможность более детально расчленить атмосферу Земли.

На общей ассамблее Международного союза по геодезии и геофизике в Брюсселе в 1951 Чемпен предложил новую номенклатуру подразделения атмосферы Земли (рис. 38).

В правой части рисунка атмосфера разделена на верхнюю *гетеросферу* и нижнюю — *гомосферу*. Между ними находится *гомопауза*. Гетеросфера — верхняя атмосфера Земли неоднородного химического

состава в связи с малой интенсивностью перемешивания и активно протекающими фотохимическими реакциями. Гетеросфера начинается с высоты 100 км, ниже располагается атмосферный слой, относящийся к гомосфере.

Прямые исследования верхних слоев атмосферы велись вначале с помощью ракет, а затем с 1957 г. с помощью искусственных спутников Земли. Благодаря этим исследованиям была получена очень ценная информация относительно состава и физического состояния гетеросферы (рис. 39).

Определенной четкой границы между верхней и нижней атмосферой не существует. Для верхней атмосферы характерны процессы диссоциации и ионизации газов, которые происходят под влиянием жесткого электромагнитного и корпускулярного излучения Солнца. В результате диссоциации атмосферные газы переходят из молекулярного состояния в атомарное. В верхнюю атмосферу поступает также корпускулярное излучение Солнца, состоящее из электронов, протонов, α -частиц и других элементарных частиц. Внешняя граница верхней атмосферы постепенно переходит в межпланетный газ, плотность которого допускается 10^3 пар ионов на см^3 . В состав атмосферы принято включать ту область вокруг Земли, в которой газовая среда вращается с Землей как единое целое. Внешние части верхней атмосферы сложены преимущественно из ионизированных частиц, захваченных магнитным полем Земли и совершающих движение вдоль магнитных силовых линий.

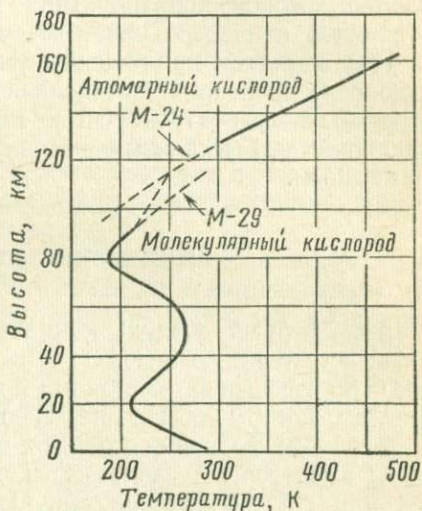


Рис. 39. Вертикальное распределение температур в верхней атмосфере по данным ракетных наблюдений (по Я. Мияки, 1965)

Таблица 55

Плотность воздуха в верхней атмосфере

Высота, км	Плотность, 10^{-13} г/см ³	Высота, км	Плотность, 10^{-13} г/см ³
658	0,0035	212	4,8
368	0,14	211 ± 4	4,6
275	0,85	206 ± 7	5,4
241	2,5	202 ± 4	7,3
233	2,2	201 ± 4	6,7
220	5,7	200	4,0
220	4,0	197	7,0
215	4,7	186	6,7

В верхней атмосфере нет резко выраженных слоев ионизации, как это предполагалось ранее. Значительная ионизация начинается на высоте 50 км и достигает максимума на высотах 250—300 км. Здесь концентрация электронов колеблется от $2 \cdot 10^6/\text{см}^3$ в дневное время и до $2 \cdot 10^5/\text{см}^3$ в ночное. Выше происходит уменьшение концентрации электронов. Степень ионизации над различными районами поверхности Земли испытывает колебания, связанные, вероятно, с неравномерностью потоков ионизирующих корпускул или плотность воздуха в верхней атмосфере имеет весьма низкие значения (см. табл. 55).

Под влиянием приливных воздействий Луны и Солнца в верхней атмосфере происходит интенсивная циркуляция. На высоте до 100 км отмечены ветры со скоростью несколько сот метров в секунду, однако конкретный механизм образования ветров на таких высотах остается неясным.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АТМОСФЕРЫ

Атмосферный воздух, как это давно установлено, представляет собой естественную смесь двух газов — азота и кислорода. В тропосфере во взвешенном состоянии присутствуют также твердые и жидкие частицы, которые обычно называют аэрозолями.

В настоящее время принято выделять постоянные и переменные части атмосферы в зависимости от длительности пребывания в ней тех или других компонентов. Однако такое подразделение следует считать относительным, так как в разрезе крупных интервалов геологического времени, по существу, все компоненты атмосферы выступают как переменные. Главными составными частями атмосферы Земли являются азот, кислород, аргон и углекислота, составляющие

Таблица 56

Постоянные компоненты атмосферного воздуха (в объемных %)

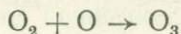
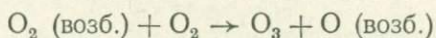
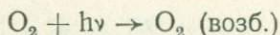
Элемент (компонент)	Содержание, %	Устойчивость	Химические реакции, определяющие неустойчивость (спонтанные реакции)
N ₂	78,084	Устойчив	—
O ₂	20,946	Неустойчив	Медленно реагирует с FeO и соединениями углерода
CO ₂	0,033	»	Медленно реагирует с силикатами
Ar	0,934	Устойчив	—
Ne	$18,18 \cdot 10^{-6}$	»	—
⁴ He	$5,24 \cdot 10^{-6}$	»	—
³ He	$6,55 \cdot 10^{-12}$	»	—
Kr	$1,14 \cdot 10^{-6}$	»	—
Xe	$0,087 \cdot 10^{-6}$	»	—
H ₂	$0,5 \cdot 10^{-6}$	Неустойчив	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
CH ₄	$2 \cdot 10^{-6}$	»	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
N ₂ O	$0,5 \cdot 10^{-6}$	»	$2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$

99,99% сухого воздуха. К малым составным частям атмосферы относятся озон, водород, инертные газы — гелий, неон, криптон, ксенон и радон. Особое место в составе земной атмосферы занимают мелкие коллоидные частицы — пыль различного происхождения: естественная, в том числе космическая, и антропогенная — индустриальный дым, продукты атомных взрывов и др. (табл. 56, 57).

Вся тропосфера и большая часть стратосферы имеют в общем однородный химический состав. Весьма протяженная верхняя атмосфера (гетеросфера) отличается составом и рядом фотохимических процессов, протекающих в ней.

Изучение спектров полярных сияний впервые позволило установить присутствие диссоциированных азота и кислорода в виде ионов и атомов на высотах 90—400 км. Изучение свечения ночного неба во время астрономических сумерек обнаружило в спектре линию 0,5894 нм, которая вызвана присутствием натрия.

Как уже отмечалось, атмосфера до высоты 100 км, а возможно и выше интенсивно перемешивается. Это приводит к выравниванию ее состава в пределах гомосферы. Однако, начиная уже с высот порядка нескольких десятков километров, в результате воздействия солнечной радиации происходит изменение в состоянии основных компонентов воздуха. Кроме обычных двухатомных молекул, появляются свободные атомы и молекулы, состоящие из трех атомов. Так, в интервале высот от 10 до 100 км образуется много молекул озона O_3 , максимальная концентрация которого имеет место на высоте около 20 км, где его содержание доходит до 40 Па на 1 км столба воздуха при нормальных условиях. Образование озона происходит следующим образом: молекулы кислорода, поглощая кванты ультрафиолетовых лучей, приходят в возбужденное состояние; сталкиваясь с другими (невозбужденными) молекулами кислорода, они дают озон и возбужденные атомы кислорода по схеме



Содержание озона в атмосфере в данном месте подвергается сезонным колебаниям, и максимум его распространения временами смещается на высоты порядка 15 км. Процесс образования озона резко снижает интенсивность ультрафиолетовой радиации Солнца, которая у поверхности Земли достигает минимальных значений, обеспечивая сохранность живых организмов и жизни на поверхности Земли в целом.

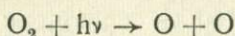
По расчетам Я. Мияки и К. Сарухаши, общая масса озона в атмосфере Земли остается постоянной и зависит от радиации Солнца в данный период года. Летом максимум содержания озона смещается в северное полушарие, зимой — в южное.

За пределами высот 40 км, по мере поднятия в более высокие горизонты атмосферы увеличивается пропорция атомарного кислорода, а выше 150 км практически весь кислород диссоциирован. Фотохими-

Переменные компоненты сухого воздуха

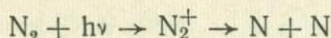
Компоненты	Содержание	Происхождение	Вероятные реакции разложения
O ₃	0—0,07·10 ⁻⁶ г/г (летом 0—0,02 × ×10 ⁻⁶ г/г)	Радиационное	2O ₃ → 3O ₂
SO ₂	0—1·10 ⁻⁶ г/г	Промышленное	SO ₂ +H ₂ O+ ¹ / ₂ O → H ₂ SO ₄
NO ₂	0—0,02·10 ⁻⁶ г/г	»	В нитраты или N и O ₂
CH ₂ O	Неопределенное	Биологическое или окисление CH ₄	Окисление до CO ₂ и H ₂ O
I ₂	0—10 ⁻¹⁰ г/см ³	Промышленное	Многие реакции
NaCl	Порядка 10 ⁻¹⁰ г/см ³	Морские брызги	Растворение в воде
NH ₃	0, до следов	Промышленное	2NH ₃ + ³ / ₂ O ₂ → N ₂ +3H ₂ O, растворение в воде
CO	0, до следов	»	CO + ¹ / ₂ O ₂ → CO ₂

ческое разложение молекулярного кислорода на атомы происходит при поглощении света с длиной волны менее 0,2445 нм:

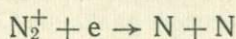
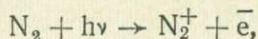


Атомарный кислород наиболее легко ионизируется жестким электромагнитным излучением Солнца.

Диссоциация молекулярного азота начинается выше, чем кислорода, примерно с высоты около 200 км; выше 300 км азот полностью диссоциирован. При поглощении света с длиной волны 0,1150 и 0,1250 нм происходит ионизация молекул азота, а затем их разложение на атомы:



Атомарный азот может возникать и при так называемой диссоциативной рекомбинации, обусловленной столкновением электронов и N₂⁺. Последнее явление наблюдается в зорях и при свечении ночного неба. В этом случае диссоциация происходит по схеме



Однако часть атомов азота при столкновениях снова переходит в молекулярный азот с испусканием кванта света:



На высотах 50—150 км, возможно, образуются молекулы окиси азота NO. Рентгеновское излучение Солнца ионизирует молекулы и атомы земной атмосферы. Возникающие ионы вступают в многочис-

ленные химические реакции с нейтральными атомами и молекулами. В результате этих процессов, в частности, и образуется NO, который наиболее распространен на высотах 200—300 км. В меньшем количестве присутствуют ионы кислорода.

На высотах 150—200 км в атмосфере возможно диффузионное разделение газов с увеличением с высотой относительной пропорции легких элементов. Именно поэтому во внешних слоях верхней атмосферы наиболее распространены атомы и ионы водорода, концентрация которых на уровнях нескольких десятков километров от поверхности Земли очень мала — $10^{-4}\%$

Особенности строения и химических процессов в атмосфере Земли (по данным М. Николе, 1964) представлены на рис. 40.

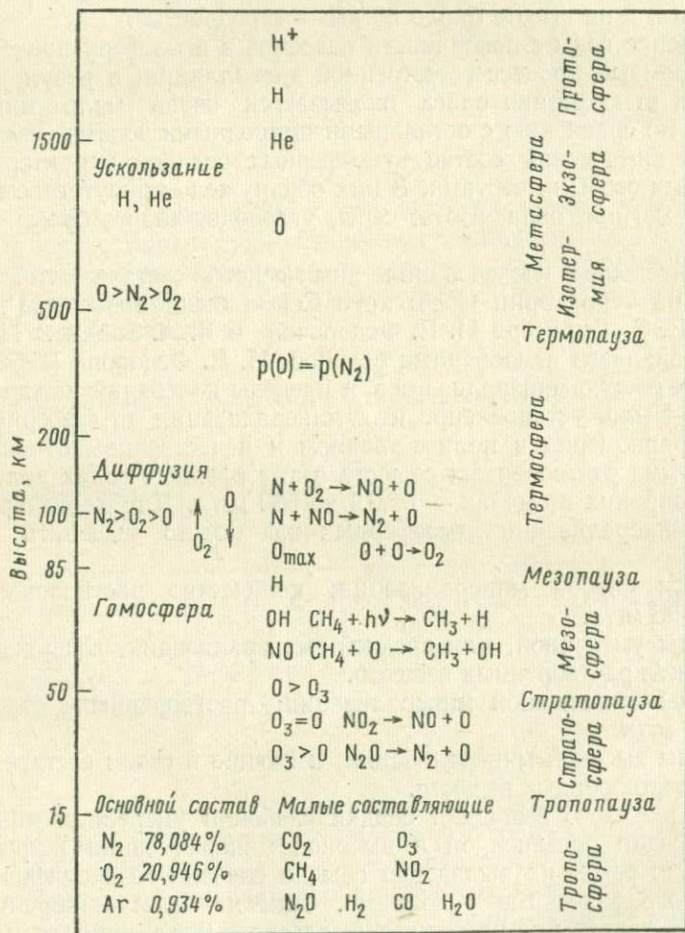


Рис. 40. Строение, состав и химические процессы в атмосфере Земли

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ

Вода в виде пара попадает в атмосферу при испарении с морей и материков. Количество водяного пара особенно велико в тропическом поясе — до 3332, 9 Па парциального давления. В атмосфере происходит конденсация воды в виде облаков и осадков. Процесс конденсации преимущественно характерен для тех воздушных течений, в которых имеется вертикальная составляющая, обуславливающая адиабатическое охлаждение воздуха. Наиболее интенсивны процессы конденсации в нижней тропосфере, через которую осуществляется круговорот воды на земном шаре. Слабее эти процессы выражены в верхней тропосфере, где они образуют перистые облака, состоящие из тонкодисперсных кристалликов льда, и очень редки в стратосфере, в которой на высотах около 30 км временами появляются перламутровые облака, а на высоте около 80 км — серебристые.

Испарение воды с поверхности водоемов в атмосферу представляет собой огромный процесс естественной дистилляции, в результате которой вся атмосферная влага оказывается очень мало минерализованной по сравнению с остальными природными водами Земли. Тем не менее химический состав атмосферных осадков характеризуется некоторыми особыми чертами. В них обнаружено присутствие натрия, кальция, магния, бора, азота, серы, углерода, хлора, брома, иода и фтора.

Обстоятельные исследования химического состава атмосферных осадков на территории Советского Союза были проведены по инициативе Е. С. Бурксера Н. Е. Федоровой и Б. А. Зайдис. По данным 200 анализов атмосферных осадков, Н. Е. Федорова (1954) определила их общую минерализацию и пределы колебаний каждого компонента. Было установлено, что минерализация атмосферных вод резко неравномерна в количественном и качественном отношении. Общая сумма растворенных веществ в атмосферных водах колеблется в очень широких пределах — от 12 до 550 мг/л. Для характеристики степени минерализации атмосферных вод можно выделить четыре группы:

1. Воды слабой минерализации; количество растворенных веществ 0—25 мг/л.
2. Воды умеренной, или средней, минерализации, содержащие от 25 до 50 мг/л растворенных веществ.
3. Воды повышенной минерализации; растворенных солей от 50 до 100 мг/л.
4. Воды высокой минерализации, имеющие в своем составе свыше 100 мг/л растворенных веществ.

Наиболее часто выпадают осадки слабой и умеренной минерализации. Осадки повышенной и высокой минерализации встречаются значительно реже; их выпадение обычно связано со специфическими физико-географическими условиями. Так, наиболее минерализованные воды встречены на побережье Аральского моря, наименее минерализованные — в высокогорных районах (Конах-Кенд) и на Земле Франца-Иосифа.

В составе атмосферных осадков ведущую роль играют те же элементы, что и в других природных водах — морей и континентальных водоемов: из катионов — натрий, магний, кальций, из анионов — гидрокарбонатный ион, сульфатный и ион хлора. Атмосферные воды характеризуются не только разной степенью минерализации, но и разным соотношением главных компонентов (табл. 58).

Таблица 58

Колебание состава главных компонентов атмосферных осадков (мг/л)

Ионы	Минимальное содержание	Максимальное содержание	Отношение максимума к минимуму
N^+	0,6	30,8	51
Ca^{2+}	0,6	31,0	52
Mg^{2+}	0,30	45,96	152
Cl^-	1,0	255,6	236
SO_4^{2-}	0,5	144,0	250

Из данных таблицы следует, что наиболее резкие колебания относятся к ионам хлора и сульфатному иону. Объясняются они, очевидно, максимальной миграционной способностью этих ионов в зоне гипергенеза (по сравнению с другими анионами). Существенные колебания отмечаются для магния.

Таблица 59

Колебание ионных отношений в атмосферных осадках и морской воде

Название района выпадения осадков	SO_4^{2-}/Cl^-	Cl^-/Mg^{2+}	HCO_3^-/SO_4^{2-}	Название района выпадения осадков	SO_4^{2-}/Cl^-	Cl^-/Mg^{2+}	HCO_3^-/SO_4^{2-}
Сахалин	0,20	3,45	11,7	Пржевальск	0,76	1,76	5,5
Одесса	0,54	3,55	24,3	Каунас	1,09	4,55	3,4
Аральское море	0,55	7,00	0,28				

Ионные отношения атмосферной воды отличаются друг от друга и все вместе довольно резко отличаются от ионных отношений морской воды (табл. 59). Только осадки, выпадающие недалеко от моря, приближаются по соотношению ионов к морской воде (вблизи Сахалина, в Японии). В местах, отдаленных от моря, соотношения становятся совершенно другими. Часть растворенных в дождевой воде веществ соответствует тем ионам, которые при соединении образуют гигроско-

пические соли, способные обеспечить конденсацию атмосферной влаги. К ним относятся NaCl и MgCl_2 . Важнейшими источниками ионов в атмосфере являются следующие:

1. Привнос солей с водяными брызгами, поднимаемыми ветром при штормовой погоде с поверхности водоемов, и преимущественно моря. При этом в атмосферу попадают ионы Na^+ и Cl^- и отчасти Mg^{2+} . При испарении брызг в воздухе во взвешенном состоянии могут оставаться частицы морских солей. Ветрами эти частицы могут заноситься в центральные части материков.

2. Эоловый привнос сухих солей с поверхности суши. Этот процесс происходит в колоссальных масштабах в аридных районах земного шара. В атмосферу попадают продукты выветривания горных пород и среди них карбонаты. Можно думать, что главный источник карбонатного (гидрокарбонатного) иона и иона кальция в атмосфере и атмосферных осадках — поверхность суши.

3. Продукты вулканических извержений. При вулканической деятельности в атмосферу в значительном количестве попадают преимущественно CO_2 , SO_3 , Cl^- , NH_3 и др. По-видимому, они имеют решающее значение в минерализации атмосферных осадков в районах вулканической деятельности.

4. Промышленные загрязнения, связанные с сжиганием топлива, с металлургическими и химическими заводами. При этом в воздух попадают CO_2 , SO_2 , SO_3 , окислы азота.

5. Атмосферные электрические разряды, способствующие окислению азота и превращению его в окислы и в нитратный ион.

Дождевые воды, выпадающие в центральных частях материков, характеризуются преимущественно повышенным по сравнению с ионом хлора содержанием карбонатов и сульфатов. Это свидетельствует главным образом о континентальном источнике минерализации атмосферных вод. Атмосферная вода в любом виде, поступая в область континента, необычайно быстро поддается его влиянию, распространяющемуся и за пределы суши. Неоднократно наблюдались случаи весьма сильного загрязнения атмосферных осадков во время урагана. Так, А. Д. Заморским в 1939 г. был описан случай выпадения в Ростовской области окрашенного снега, покрывшего территорию в несколько десятков тысяч квадратных километров. Цветной снег чередовался с цветным дождем. Подобные факты свидетельствуют о сильном континентальном влиянии на состав атмосферных осадков.

По подсчетам С. В. Доброклонского и П. Б. Вавилова, капля дождя массой 50 мг, падая с высоты 1 км, омывает 16,3 л воздуха. Следовательно, 1 л дождевой воды, падая с высоты 1 км, омывает 3×10^5 л воздуха, вымывает взвешенные пылевые частицы и растворяет некоторые из них. Таким образом, состав атмосферных осадков зависит от многих факторов. Важнейшие из них следующие: 1) первичный состав атмосферной влаги, 2) количество сухих примесей в воздухе, 3) количество выпадающих осадков, 4) условия выпадения осадков, связанные с высотой дождевых облаков, направлением ветра, предшествующей погодой, температурой воздуха и характером осадков (дождь, снег, град).

В разных частях земной коры и верхней мантии сосредоточены подземные газы как неперенные составные компоненты. В связи с этим В. И. Вернадский указывал, что речь может идти о «подземных атмосферах», находящихся в среде разнообразных горных пород. Он подразделял природные газы на газы земной поверхности, газы, связанные с высокой температурой, и газы, проникающие в земную кору.

Состав подземных газов Земли связан с составом горных пород и термодинамическими условиями их нахождения. С повышением температуры ряд веществ переходит в газообразное состояние или в силу собственных физических свойств, или в связи с разложением некоторых минералов, в состав которых входит компонент в свободном виде, находящийся в газообразном состоянии. Существенной частью подземных газов являются инертные газы, некоторые из них имеют радиоактивное происхождение. В связи с повышением температуры и давления в глубинах Земли изменяется состояние газов и жидкостей. На глубинах, где температура превышает критическую точку воды ($+374^{\circ}\text{C}$), вода находится только в газообразном состоянии, растворяясь в силикатных расплавах или вырываясь на поверхность Земли при вулканических извержениях.

Газы в целом являются очень важной составной частью магматических расплавов (летучие компоненты). Весь вулканизм нашей планеты можно представить себе как обширную дегазацию ее недр. В связи с этим особый интерес представляет состав вулканических газов, наиболее верно отражающий состав газов глубинных горизонтов земной коры и верхней мантии.

В зависимости от происхождения В. В. Белоусов (1937) выделил четыре типа подземных природных газов:

1. Газы биохимического происхождения. Они образуются при разложении микроорганизмами органических веществ и минеральных солей. К ним относятся CH_4 , CO_2 , тяжелые углеводороды, N_2 , H_2S , H_2 , O_2 .

2. Газы воздушного происхождения. Образуются при проникновении в литосферу атмосферного воздуха.

3. Газы химического происхождения. Возникают при химических процессах, протекающих в литосфере. Могут быть подразделены на газы метаморфического происхождения, которые образуются при воздействии на горные породы высоких температур и давлений (CO_2 , H_2S , H_2 , CH_4 , CO , N_2 , HCl , HF , NH_3 , $\text{B}(\text{OH})_3$, SO_2 , Cl , S), и газы природных химических реакций, протекающих при низких температурах и давлениях.

4. Газы радиоактивного происхождения, которые возникают в результате распада радиоактивных элементов. К ним относятся He , Ar , Rn .

Изучение природных газов показывает, что один и тот же газ может быть разного происхождения. Например, CO_2 может выделять-

ся при метаморфизме карбонатных пород, при окислении органических веществ и другими путями.

Классификация природных газов, предложенная советским геохимиком В. А. Соколовым (1966), основана на условиях их нахождения и образования в том или другом слое земной коры. Он выделил шесть типов природных газов: I — газы земной атмосферы, II — газы земной поверхности, III — газы осадочных горных пород, IV — газы метаморфических горных пород, V — газы гранитной и базальтовой оболочек, VI — газы мантии (вулканические газы).

Газы земной поверхности и подводных (субаквальных) отложений В. А. Соколов подразделяет на газы почв и подпочв, болотные и торфяные газы и газы морских подводных осадков.

Основными компонентами почвенных газов являются CO_2 , N_2 , O_2 и другие газы атмосферы с небольшими примесями CH_4 , N_2O , CO , H_2 , H_2S , NH_3 и некоторых летучих органических веществ. В результате интенсивного газообмена с атмосферой основные газы почвы и микрокомпоненты примешаны к воздуху.

Почвенные газы преимущественно биохимического происхождения с примесью других газов. Болотные и торфяные газы содержат в качестве ведущих компонентов CH_4 , CO_2 , N_2 и небольших примесей H_2 , CO , N_2O , NH_3 и летучие органические вещества. Эти газы преимущественно биохимического происхождения, возникающие за счет разложения органических остатков без доступа воздуха. Последний присутствует лишь иногда, обогащая среду азотом.

Газы морских субаквальных осадков также преимущественно биохимического происхождения. Они состоят главным образом из CO_2 , CH_4 , N_2 . В качестве микрокомпонентов присутствуют H_2 , NH_3 , H_2S и летучие органические вещества.

Газы осадочных горных пород имеют довольно широкое распространение. К ним относятся горючие газы, используемые промышленностью и в бытовых нуждах. Основным компонентом газов осадочных пород является метан CH_4 с примесью тяжелых углеводородов, иногда азота, CO_2 , инертных газов. Газы осадочных пород преимущественно химического, редко биохимического или иного происхождения. На значительных глубинах при повышенных температурах деятельность микроорганизмов прекращается и биохимические газы отсутствуют.

Среди газов осадочных пород выделяют: 1) газы нефтяных месторождений, 2) газовых месторождений, 3) угольных месторождений, 4) соленосных отложений и 5) рассеянные. В рассеянных газах преобладает CO_2 с примесью благородных газов, иногда с примесью тяжелых углеводородов.

По оценке В. А. Соколова, общая масса всех газов в осадочных горных породах около $2,1 \cdot 10^{14}$ т. Масса горючих газов в газовых, нефтегазовых и каменноугольных месторождениях около $4 \cdot 10^{11}$ т, в том числе CH_4 и других углеводородов — $3,7 \cdot 10^{11}$ т, CO_2 — $0,12 \times 10^{11}$, N_2 — $0,2 \cdot 10^{11}$, H_2S — $0,004 \cdot 10^{11}$ т.

Таким образом, масса углеводородных газов составляет весьма незначительную долю (10^{-3} часть) от всех газов, рассеянных в осадочных породах.

Газы метаморфических горных пород содержат CO_2 , N_2 , H_2 , благородные газы. Это главным образом газы химического происхождения с примесью газов радиационно-химического и радиоактивного происхождения. Газы гранитной и базальтовой оболочек литосферы имеют тот же химический состав и происхождение. Гранитная оболочка в связи с повышенным содержанием калия, урана и тория отличается относительно повышенным количеством радиогенных газов — аргона и гелия.

Вулканические газы можно подразделить на собственно магматические из лавовых озер и fumarольные. Эти газы представляют собой в той или иной степени измененные газы верхней мантии химического происхождения с примесью газов радиационно-химического и радиоактивного происхождения. К настоящему времени имеются довольно многочисленные данные по составу вулканических газов, полученные главным образом советскими и японскими исследователями в Тихоокеанском вулканическом поясе.

Главными составляющими вулканических газов являются вода (водяной пар) и углекислота CO_2 . В течение деятельности одного вулкана соотношения между компонентами газа изменяются.

Наибольший геохимический интерес представляет химический состав вулканических газов, выделяющихся непосредственно из лавовых озер. В табл. 60 приведены данные Е. С. Шифирда (1938), полученные им для газов лавового озера вулкана Килауэа из группы вулканов Гавайских островов.

Данные таблицы свидетельствуют о неравномерности состава вулканических газов, хотя пробы отбирались из одного лавового озера. Колебания состава, вероятно, связаны с неоднородными условиями первоначального внутреннего источника, наличием большого числа

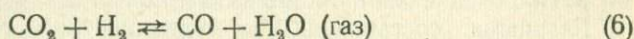
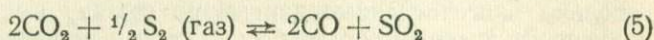
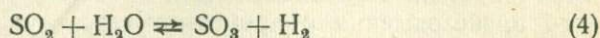
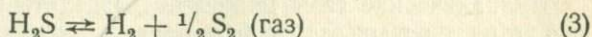
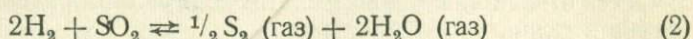
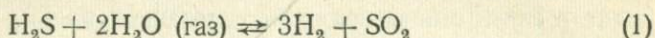
Таблица 60

Состав вулканических газов Килауэа
(в объемных % при температуре 1200°C и нормальном атмосферном давлении)

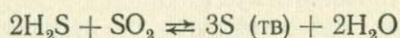
Окислы и элементы	J^{10}	J^{11}	J^8	J^{16}	S^7	J^{18}	J^{13}	S^2	S^6
CO_2	16,44	20,93	47,68	18,03	17,25	17,55	16,96	17,96	9,54
CO	0,11	0,59	1,46	0,56	0,62	0,74	0,58	0,36	1,12
H_2	0,10	0,32	0,48	0,67	0,76	0,83	0,96	1,35	1,53
N_2	15,03	4,13	2,41	3,11	5,88	4,50	3,35	37,84	10,47
Ar	0,21	0,31	0,14	0,08	0,18	0,12	0,66	He обн.	0,00
SO_2	13,57	11,42	11,15	8,53	9,75	10,81	7,91	3,51	9,90
S_2	0,05	0,25	0,04	0,15	1,07	0,22	0,09	0,49	2,72
SO_3	3,56	0,55	0,41	2,53	0,00	3,22	2,46	—	—
Cl_2	0,03	0,00	0,04	0,08	0,25	0,13	0,10	He опр.	0,00
H_2O	50,88	61,56	36,18	66,25	64,18	61,88	67,52	38,48	64,71
Сумма	99,98	100,06	99,99	99,99	99,94	100,00	100,59	99,98	99,99

каналов лавовых потоков и различной степенью окисления газовых компонентов. Кроме того, состав вулканических газов зависит от температуры среды, из которой они выделяются.

Изучение химических равновесий в газах из лавового озера Килауэа позволяет предположить шесть возможных химических реакций:



С. Матсуо (1961) вычислил для этих реакций температуры равновесия. По Матсуо, отсутствие сероводорода в газах Килауэа связано с тем, что первоначально присутствующий H_2S при понижении температуры, когда равновесие быстро сдвигается вправо, разлагается согласно реакции



Для каждой из реакций (1, 2, 3, 4) может быть вычислено первоначальное содержание H_2S . Е. С. Шифирд (1938) большое значение придавал реакции 6. Он допускал, что по мере извержения газов равновесие смещается в правую сторону. Относительные содержания CO , вычисленные для определенных заданных температур, в общем совпали с реально установленными содержаниями по данным анализов (Матсуо, 1961).

Учитывая данные по содержанию газов в атмосфере, гидросфере и горных породах, можно подсчитывать, какая масса газов имеется в верхних оболочках Земли. Расчеты такого рода выполнены В. А. Соколовым (1966) и представлены в табл. 61.

Анализ таблицы показывает, что наиболее точные сведения относятся к атмосфере, относительно других оболочек они носят ориентировочный характер. Оценка массы газов в земной коре без осадочных горных пород дана из расчета $0,28 \text{ м}^3$ газа на 1 т породы. Массу газов в верхней мантии В. А. Соколов вычислял, исходя из 3%-ного массового содержания газа и воды в лавах, излившихся при вулканической деятельности, и из среднего состава вулканических газов. Из данных табл. 61 совершенно очевидно следует, что большая часть газов Земли сосредоточена в литосфере и верхней мантии и значительно меньшая в самой атмосфере. Содержание газов в разных сферах можно выразить следующим соотношением: атмосфера: литосфера и гидросфера: верхняя мантия = 1 : 2 : ~80.

Общее количество газов в оболочках Земли
(по В. А. Соколову)

Оболочка	Общее количество газа, 10^{12} т	Количество отдельных компонентов, 10^{12}								
		CO ₂	CH ₄	N ₂	O ₂	H ₂	H ₂ S + SO ₂	HCl + HF	He	Ar
Атмосфера . .	5 270	2,4	—	4 000	1 200	—	—	—	0,0036	70
Гидросфера . .	16	1	—	14	1	—	—	—	} 28	} 600
Осадочные по- роды	214	93	43	77	—	0,2	0,8	—		
Гранитная и ба- зальтовая оболочки . .	7 800	6 300	15	500	—	115	200	600		
Верхняя мантия	435 000	210 000	—	13 000	—	8 600	210 000	83 000		

Примечание. Прочерк в таблице означает, что общее количество газов на один или на несколько порядков меньше, чем 10^{12} т.

Почти все газы глубин Земли, поступая в атмосферу, подвергаются резким изменениям и в большинстве случаев переходят в другое состояние и другие химические соединения: H₂O конденсируется и дает жидкую воду, пополняющую гидросферу, CO₂ быстро потребляется в процессе фотосинтеза и способствует образованию карбонатных пород, HCl и HF также поступают в гидросферу, переходя в ионы Cl⁻ и F⁻, CH₄ окисляется с образованием CO₂ и H₂O. Если учесть, что вулканическая деятельность продолжается в течение всей истории Земли, нетрудно прийти к заключению, что вулканические газы принимали непосредственное участие в формировании состава атмосферы, гидросферы и большого числа осадочных горных пород.

В. Руби (1951) впервые обратил внимание на то, что ряд компонентов, ныне слагающих осадочные породы, органические вещества и гидросферу, может быть отнесен к так называемым летучим компонентам Земли в широком смысле слова. Они поступили из глубоких недр нашей планеты на ее поверхность. Если сравнить массу летучих компонентов в составе атмосферы, гидросферы и осадочных горных пород с той их массой, которая могла освободиться при выветривании кристаллических пород, то увидим, что они значительно отличаются. Разницу В. Руби назвал «избытком» летучих. Результаты расчетов В. Руби, который учел массу летучего материала вблизи поверхности Земли и сравнил ее с массой газов, образовавшихся при выветривании кристаллических пород, представлены в табл. 62. Из данных этой таблицы следует, что так называемый «избыток» летучих по отдельным компонентам в десятки и даже сотни раз превышает массу летучего материала, возникающего при выветривании горных пород. Все это свидетельствует о том, что природные газы глубин Земли

Содержание летучих веществ у поверхности Земли
(по В. Руби, 1951) (10^{20} г, или 10^{14} т)

Источник летучих веществ	H ₂ O	C как CO ₂	Cl	N	S	H, B, Br, F и др.
Содержание в современной атмосфере, гидросфере и живом веществе . . .	14 600	1,5	276	39	13	1,7
Содержание в захороненном виде в древних осадочных породах	2,199	920	30	4,0	15	15
Общее количество	16 700	921	306	43	28	16,7
Масса газов, поступивших при выветривании изверженных пород (A) . .	130	11	5	0,6	6	3,5
Избыток летучих, не учтенных при выветривании кристаллических пород (B)	16 600	910	300	42	22	13
Преобладание «избытка» над количеством вещества от выветривания кристаллических пород	128 раз	83	60	70	3,7	4
Отношение B:A						

играли исключительно большую роль в формировании важнейших верхних оболочек нашей планеты. Эта роль становится еще более очевидной, если мы сравним состав «избытка» летучих с составом вулканических газов и газов изверженных пород (табл. 63).

Таблица 63

Состав газов из вулканов, изверженных пород, горячих источников и «избыток» летучих
(в массовых процентах)

Компоненты	Вулканы Кялауза и Мауна Лоа	Базальт и диабаз	Обсидиан, андезит и гранит	Фумаролы, гейзеры	«Избыток» летучих
H ₂ O	57,8	69,1	85,6	99,4	92,8
Общий C как CO ₂	23,5	16,8	5,7	0,33	5,1
S ₂	12,6	3,3	0,7	0,03	0,13
N ₂	5,7	2,6	1,7	0,05	0,24
Ar	0,3	сл.	сл.	сл.	сл.
Cl ₂	0,1	1,5	1,9	0,12	1,7
F ₂	—	6,6	4,4	0,03	сл.
H ₂	0,04	0,1	0,04	0,05	0,07
	100,04	100,0	100,04	100,01	100,04

Данные таблицы представляют исключительный интерес. Нетрудно видеть, что состав «избытка» летучих в главных чертах близок к составу вулканических газов, возникающих и выделяющихся из мантии Земли. Это обстоятельство послужило серьезным основанием для одного из важных выводов геохимии — о происхождении Мирового океана и атмосферы Земли за счет дегазации мантии. Эта идея сейчас все более утверждается и нашла дальнейшее развитие в фундаментальных работах А. П. Виноградова о происхождении океана.

Таким образом, история Земли, связанная с вековой дегазацией ее глубинных частей, органически включает в себя историю глубинных природных газов, океана и атмосферы. Ведущие компоненты глубинных газов образовали гидросферу. Переработанная фотосинтезом углекислота с освобождением свободного кислорода, азот и аргон создали газовую оболочку — современную атмосферу Земли. CO_2 во многом определила ход осадкообразования, обусловив появление карбонатных пород, а соединения серы и хлора определили важнейшую анионную составную часть Мирового океана.

Литература

- Белюсов В. В. Очерки геохимии природных газов. М., ОНТИ, 1937.
Виноградов А. П. Газовый режим Земли. — Сб. «Химия земной коры», т. 2. М., «Наука», 1964.
Львович М. И. Круговорот воды и водные ресурсы. — В сб. «Круговорот воды», М., «Знание», 1966.
Николё А. Аэрономия. М., Физматгиз, 1964.
Соколов В. А. Геохимия газов земной коры и атмосферы. М., «Недра», 1966.
Соколов В. А. Геохимия природных газов. М., «Недра», 1971.
Федорова Н. Е. Химический и изотопный состав атмосферных осадков на территории СССР. Новочеркасск, 1954.
Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы. М., «Мир», 1965.
Vancasio R. J., Cameron A. G. W. (editors). The Origin and evolution of the Atmospheres and Oceans. New-York, London, Sydney, 1964.

Глава VIII

ЖИВОЕ ВЕЩЕСТВО В БИОСФЕРЕ ЗЕМЛИ

ЖИЗНЬ В ПРОСТРАНСТВЕ И ВРЕМЕНИ

Проявления органической жизни охватывают все пространство верхних горизонтов Земли, которое принято называть *биосферой*. Термин «биосфера» был введен в науку знаменитым французским натуралистом Ж. Б. Ламарком (1744—1829) для обозначения мира живых существ, населяющих Землю. Геологическое определение биосферы как определенной оболочки Земли было дано Э. Зюссом (1875). Современное представление о биосфере и ее значении разработал В. И. Вернадский в своих классических трудах по биогеохимии.

В пределах атмосферы, гидросферы и поверхности литосферы мы неизбежно сталкиваемся с различными проявлениями жизни и ее

активным воздействием на геохимический круговорот элементов. В состав организмов в первую очередь входят те химические элементы, которые относятся к газовым компонентам Земли и за пределами организма образуют летучие и легкоподвижные химические соединения, с которыми связан баланс вещества атмосферы и гидросферы. Правильное представление о геохимических процессах поверхности Земли совершенно невозможно без учета деятельности живых существ, которые прямо или косвенно обуславливают все химические процессы гипергенной зоны.

Общее количество всех живых организмов Земли — всех животных и растений — образует единое целое — живое вещество планеты. Иногда это количество живого вещества называют биосферой, что нельзя признать правильным. Мы должны четко различать живое вещество — массу живых существ (или биомассу) и биосферу — среду их обитания. Другие представления о биосфере вносят только путаницу. Биосфера — это пространство, где присутствуют живые организмы в любых возможных концентрациях — от единичных бактерий на кубометр воздуха до мощных тропических лесов экваториального пояса и следов жизни в придонных слоях Мирового океана.

По способу питания и отношению к внешней среде различаются организмы автотрофные, потребляющие неорганические минеральные вещества, и гетеротрофные, питающиеся другими организмами или их остатками. К автотрофным организмам относятся зеленые растения, к гетеротрофным — все животные и часть растений. Большинство организмов аэробные, т. е. живущие в среде с присутствием воздуха. Значительно меньшая часть, преимущественно микроорганизмы, относится к анаэробным, обитающим вне кислородной среды. Для них воздух является ядом.

Размеры отдельных организмов колеблются от бактерий, измеряемых микрометрами, до гигантских водорослей, достигающих 300 м длины (*Macrocystis*), и эвкалиптов высотой до 150 м, от мельчайших инфузорий (десять микрометров) до наиболее крупных синих китов с длиной тела 33 м.

Организмы предъявляют определенные требования к условиям обитания: температуре, давлению, влажности и солевому составу воды. Наиболее выносливые простейшие организмы — бактерии, занимающие крайние пределы расселения живого на Земле. Минимальная температура, при которой возможно развитие морских бактерий, — 7,5°C. Верхним пределом, при котором может протекать жизнедеятельность микроорганизмов, хотя и в ослабленном виде, следует считать +80°C (Кузнецов и др., 1962).

Микроорганизмы могут выдерживать относительно высокие гидростатические давления. По С. Е. Зобеллу, критические давления для бактерий лежат в пределах от $3 \cdot 10^8$ до $12 \cdot 10^8$ Па.

Влажные почвы и породы — непременное условие развития микроорганизмов. Однако потребность в воде не у всех организмов одинаковая. Все микроорганизмы, по Г. Вальтеру, могут быть разделены на три экологические группы: 1) ксерофилы, рост которых начинается при относительной влажности воздуха в пределах 85—90%, 2) мезо-

филы, с началом роста при влажности 90—95% и 3) гигрофилы, которые развиваются при относительной влажности свыше 95%. К ксерофилам и мезофилам относятся плесневые грибы, к гигрофилам — бактерии. В большинстве случаев в почвах и породах содержится достаточно влаги для развития микроорганизмов.

Микроорганизмы приспосабливаются к определенным по степени солености водам. Так, некоторые солеустойчивые формы не могут расти, если содержание хлористого натрия в воде ниже 1,5%. Целый ряд микроорганизмов может обитать в весьма соленой воде при концентрации солей до 300 г/л (в лиманах Черноморского побережья и Сиваша).

Из изложенного выше можно сделать вывод, что организмы могут расселяться в верхних оболочках Земли — атмосфере, гидросфере и стратисфере, поэтому реальная современная биосфера включает в себя гидросферу, верхнюю часть литосферы и нижнюю часть атмосферы (тропосферу). Схематически взаимоотношения биосферы с этими оболочками Земли представлены на рис. 41.

Население биосферы в морфологическом и видовом отношении чрезвычайно разнообразно. Общее число видов растений и животных, вероятно, приближается к двум миллионам. В настоящее время на Земле живет до полумиллиона видов растений и около 1,5 миллиона видов животных. В растительном царстве ориентировочно виды следующим образом распределяются по отдельным типам растений:

Тип жгутиковых водорослей — Flagellata	} Всего около 25 000 видов
Тип зеленых водорослей — Chlorophyceae	
Тип разножгутиковых водорослей — Heterocontae	
Тип диатомовых водорослей — Diatomeae	
Тип бурых водорослей — Phaeophyceae	
Тип багряных водорослей — Rhodophyceae	
Тип синезеленых водорослей — Cyanophyceae	} Всего около 100 000 видов
Тип бактерий — Bacteria	
Тип слизнеиков (низших грибов) — Myxomycetes	} 18 000 видов
Тип грибов — Fungi	
Тип лишайников — Lichenes	} Свыше 20 000 ви- дов
Тип моховидных — Bryopsida	
Тип псилотовых — Psilopsida	} Несколько видов
Тип плауновых — Lycopsidea	
Тип хвощевидных — Sphaenopsida	} Около 800 видов
Тип папоротниковидных — Pteropsida	
	} 30 видов
	} 6000 видов

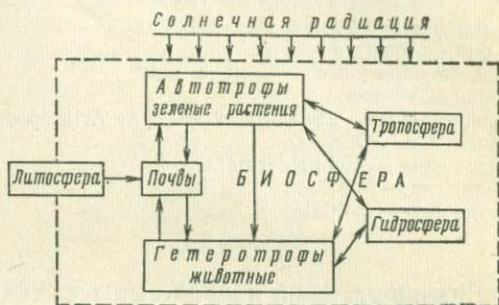


Рис. 41. Взаимоотношение различных частей биосферы

Тип голосеменных — Gymnospermae
 Тип покрытосеменных — Angiospermae

} Около 600 видов
 } 200 000—300 000 ви-
 } дов

Среди животных мы встречаем еще большее разнообразие в отношении форм и большее число видов. Ориентировочно по типу животных они распределяются следующем образом:

Тип	Число видов
Простейшие — Protozoa	15 000
Губки — Porifera	5 000
Кишечнополостные — Coelenterata	9 000
Черви — Vermes	19 000
Членистоногие (без насекомых) — Arthropoda	50 000
Насекомые — Insecta	свыше 1 000 000
Иглокожные — Echinodermata	5 000
Моллюски — Mollusca	104 000
Хордовые — Chordata	48 000

Жизнь растений и животных тесно связана с водой. Все типы животных имеют представителей, для которых вода — среда обитания. Если в атмосфере мы встречаем рассеянную жизнь в виде взвешенных микробов, уносимых воздушными течениями, а в литосфере она приурочена к верхней части, то в океане жизнь встречается повсеместно и ее геохимическое влияние в морской среде проявляется наиболее полно. Однако максимальная концентрация живых существ в океане приурочена к небольшим глубинам

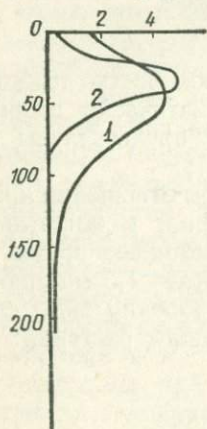


Рис. 42. Распределение бактерий (1) и фитопланктона (2) по глубинам около Калифорнии. Количество бактерий выражено числом колоний на 1 мг, фитопланктон — числом диатомовых на 1 л воды

в океане приурочена к небольшим глубинам (рис. 42), на которые проникают солнечные лучи, используемые фитопланктоном. Фитопланктон служит пищей для всего остального населения моря.

Общая масса живого вещества в современной биосфере Земли пока не поддается точному учету. По последним подсчетам Н. И. Базилевича, Л. Е. Родина и Н. Н. Розова, живое вещество планеты составляет $2,4 \times 10^{12}$ т (1971).

Все количество видов растений и животных возникло в результате длительной эволюции Земли. Несмотря на необычный прогресс в развитии органического мира, его основные функции по отношению к газовому балансу Земли существенно мало изменились. Речь идет о главной химической функции планетарного характера — круговороте биофильных элементов и в первую очередь С, О, CO_2 и H_2O . Чтобы понять химическую эволюцию поверхности Земли, для нас чрезвычайно важно проследить, как давно возникла биосфера во времени. С возникновением фотосинтезирующих организмов,

способных усваивать энергию Солнца, — основы всего живого на Земле, в пределах биосферы быстро установилось динамическое химическое равновесие между главными газовыми компонентами.

В истории Земли выделяют длительный криптозойский эон (см. рис. 29) с морфологически скудными следами жизни, и относительно короткий фанерозойский эон. В фанерозой эволюция пошла быстрыми шагами вперед и привела в большому разнообразию органических форм. Переломным считается кембрийский период. После него изменился и характер эволюции. Соотношение между крупными интервалами геологического времени можно представить в следующем виде:

Криптозой	—	> 3000 млн. лет
Фанерозой:		
палеозой	—	330 млн. лет
мезозой	—	173 млн. лет
кайнозой	—	67 млн. лет

Приведенные выше хронологические данные указывают на то, что темпы эволюции организмов во времени возрастали в общем в геометрической прогрессии. Весь криптозой по меньшей мере в 6 раз длительнее фанерозоя.

По мере выявления и изучения следов древней жизни границы существования биосферы во времени непрерывно отодвигаются в далекое прошлое, за пределы каменной летописи земной коры.

Очень важен в определении временных границ биосферы анализ палеонтологических, геохимических и изотопных данных (Г. В. Войткевич, Л. С. Белокрыс, 1960). Наиболее древними остатками организмов до сих пор считались строматолиты, образованные синезелеными и зелеными водорослями. Древнейшие известные строматолиты куполовидной формы, сравнимые с *Collenia*, были описаны из раннедокембрийских известняков в 53 км от Булавайо в Южной Африке. Пегматитовые дайки, интродуцирующие эти отложения у Бикита, имеют возраст 2,65 млрд. лет. Следовательно, минимальный возраст найденных строматолитов также 2,65 млрд. лет. По мнению А. Холмса (1965), возраст их близок к 3 млрд. лет.

Следы ползания относительно высокоорганизованных животных *Metazoa* в виде искривленных веретен с латеральными морщинами и билатеральной симметрией найдены недавно в песчаниках гуронской системы у озера Эллот в провинции Онтарио (Канада), возраст которой 2—2,5 млрд. лет. Г. Гофманн (1967), описавший эти находки, связывает их с аннелидами двух видов — *Rhysonetron lahtii*, *Rhysonetron byei*.

Однако уникальными находками являются следы жизни в халцедоновых черных сланцах формации Фигового Дерева (*Fig Tree*), входящей в состав Свазилендской системы вблизи Барбертона в Южной Африке. Возраст этой системы близок к 3,4 млрд. лет, если не более. В результате исследований, проведенных в Гарвардском университете В. Шопфом и Е. Баргхурном (1967), в сланцах формации были обнаружены древнейшие бактерии *Eobacterium isolatum* и сво-

еобразные сферические образования, сравнимые с синезелеными водорослями группы *Chroococcales* и похожие на ранее найденные сфероидальные водорослеподобные микроорганизмы из кремневых отложений формации Ганфлинт в Северной Америке (средний докембрий, возраст 2—2,5 млрд. лет). Эти древние сфероидальные тела получили название *Archaeosphaeroides barbertonensis*. Они малых размеров (диаметр 15—24 мкм). Биологическое происхождение этих форм несомненно, поскольку они ассоциированы с изопреновыми углеводородами (пристаном и фитаном), которые возникают при фотосинтетическом воспроизводстве органических веществ и широко распространены в отложениях более молодых геологических эпох. Изопреновые дериваты представлены во всех современных организмах, за исключением анаэробных бактерий. Определение изотопного состава углерода ($^{12}\text{C} : ^{13}\text{C}$) из отложений показало хорошее совпадение с данными для нефтей, углей и других органических веществ фотосинтетического происхождения или их производных, отчетливое расхождение с изотопными отношениями, известными для неорганических соединений углерода.

Совместно с *Eobacterium isolatum* органогенные сфероиды *Archaeosphaeroides barbertonensis* представляют собой древнейшие ископаемые организмы, известные в настоящее время. Возможно, что *Archaeosphaeroides barbertonensis* являются эволюционными предками современных коккоидных синезеленых водорослей.

Существование фотосинтезирующих организмов в далекие эпохи криптозооя просто и логично объясняет находки восстановленного углерода во многих отложениях раннего докембрия в виде графитовых образований в гнейсах и рассеянного углистого вещества в черных сланцах. Кроме того, мы имеем право заключить, что фотосинтезирующие организмы возникли весьма рано в эволюции биологических систем.

Новые данные неопровержимо указывают на большую древность биосферы Земли в целом и отодвигают эпоху возникновения жизни за пределы 3,6 млрд. лет тому назад, в те далекие времена, которые не зафиксированы горными породами, сохранившимися до наших дней.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОРГАНИЗМОВ

Основу живого вещества составляет углерод, обладающий уникальным свойством давать бесконечное множество разнообразных химических соединений. Данные химических анализов показывают, что любая форма живого состоит из сочетаний немногих химических элементов. Так, например, 96% массы человеческого тела составляют такие распространенные в природе элементы, как O, H, C, N. Остальные элементы в составе живого вещества встречаются в относительно небольших количествах, несмотря на исключительно важную роль некоторых из них в физиологии организмов. В табл. 64 приведен элементарный химический состав органического вещества по А. П. Виноградову (1967).

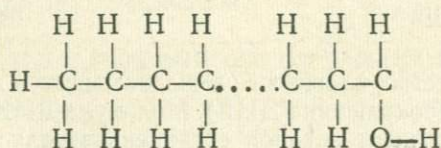
Элементарный состав органического вещества
(в массовых процентах)

Объект	С	Н	О	N
Фитопланктон	45	7	45	3
Зоопланктон	50	8	32	10
Органическое вещество (растворенное органическое вещество Азовского моря)	58,6	7	28,7	5,7
Пелагические отложения	56	8	30	6
Растения суши	54	6,0	37	2,75
Почвенный гумус	56	4,5	36	3,5

Все живые организмы независимо от их видовой принадлежности и условий существования состоят из протоплазмы, которая не встречается в косной материи биосферы. Живая протоплазма состоит из углеводов, жиров, воды и нуклеиновых кислот. В биосфере существует бесчисленное множество форм протоплазмы. Причем основные компоненты ее сохраняют определенную устойчивость, но резко меняются их соотношения. Все основные части протоплазмы, за исключением воды, представляют собой сложные соединения углерода.

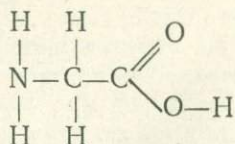
Углеводы — наиболее простые соединения углерода в живых организмах, состоящие из С, О, Н в разных отношениях. К углеводам относятся моносахариды, представителями которых являются глюкоза и фруктоза $C_6H_{12}O_6$, и полисахариды. Наиболее известный полисахарид — крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$. В животных организмах встречается один из самых сложных сахаридов — гликоген, молекула которого состоит из 1000 молекул моносахаридов. Очень важной в составе растений является клетчатка (целлюлоза), из которой построены стенки растительных клеток.

Жиры — сложные органические соединения, представляющие собой сочетания различных жирных кислот. В кислотах атомы углерода образуют цепи, соединенные с атомами водорода. Кислорода очень мало. В качестве примера можно привести строение молекулы жирной кислоты:



Белки — исключительно сложные химические соединения из С, О, Н, содержащие также азот, иногда серу. В настоящее время известно около 30 видов аминокислот, входящих в состав белков и образующих множество комбинаций. Аминокислоты отличаются друг от друга по

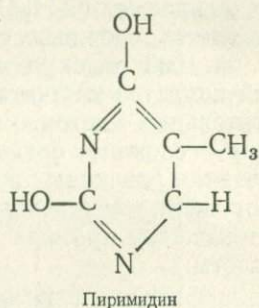
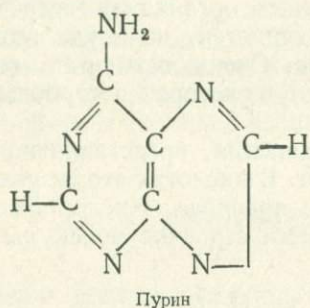
структуре, в которой атомы углерода образуют либо цепи, либо замкнутые кольца. В молекуле аминокислоты к одному из атомов углерода всегда присоединяется аминогруппа. Это можно показать на примере простейшей аминокислоты:



Если глюкоза и другие углеводы разных растений имеют одинаковый химический состав, то белки разных организмов никогда не бывают одинакового состава. Даже у представителей одного и того же вида строение белков разное. Состав белков специфичен для каждого живого организма. Эта специфичность объясняется тем, что строение белков определяется наследственными свойствами клеток организма, и лишь у близнецов наблюдается одинаковый состав и строение белковых молекул.

Организованные скопления органического вещества, способные к самовоспроизведению и представляющие собой единицы наследственности, называются генами. Самовоспроизводство генов происходит только внутри живого организма. Такой способ воспроизводства имел место в течение всей геологически изученной истории Земли, для которой вполне оправдал себя принцип Ф. Реди (1626—1698) — «все живое от живого».

Гены в общем построены из пуринов, пиримидинов, сахара и фосфатных ионов. Структурные молекулы некоторых из них имеют следующий вид:



В целом вещество, слагающее гены, называется дезоксирибонуклеиновой кислотой (сокращенно ДНК). Молекула ДНК имеет форму двойной спирали, две цепи которой соединены между собой слабыми водородными связями. В 1963 г. Г. Шрамму удалось доказать возможность синтеза нуклеиновой кислоты, имеющей, как и ДНК, структуру двойной спирали. Синтез был осуществлен в смеси простых сахаров, пуринов, пиримидинов с добавкой фосфатных соединений при повышенных температуре, давлении и электрических разрядах. По-

лучение искусственных нуклеиновых кислот со свойствами живого вещества — самовоспроизведением, по-видимому, дело не столь отдаленного будущего.

С геохимической точки зрения особый интерес представляет химический состав живого вещества планеты. В этом отношении мы полагаем сводными данными А. П. Виноградова (1954). Ниже приводится средний элементарный состав живого вещества Земли, по А. П. Виноградову в массовых процентах на живой вес:

Элемент	%	Элемент	%	Элемент	%	Элемент	%
O	70,0	Cl	$2 \cdot 10^{-2}$	Zn	$5 \cdot 10^{-4}$	As	$3 \cdot 10^{-5}$
C	18,0	Fe	$1 \cdot 10^{-2}$	Rb	$5 \cdot 10^{-4}$	Co	$2 \cdot 10^{-5}$
H	10,5	Al	$5 \cdot 10^{-3}$	Cu	$2 \cdot 10^{-4}$	Li	$1 \cdot 10^{-5}$
Ca	0,5	Ba	$3 \cdot 10^{-3}$	V	$n \cdot 10^{-4}$	Mo	$1 \cdot 10^{-5}$
K	0,3	Sr	$2 \cdot 10^{-3}$	Cr	$n \cdot 10^{-4}$	Y	$1 \cdot 10^{-5}$
N	0,3	Mn	$1 \cdot 10^{-3}$	Br	$1,5 \cdot 10^{-4}$	Cs	$1 \cdot 10^{-5}$
Si	0,2	B	$1 \cdot 10^{-3}$	Ge	10^{-4}	Se	10^{-6}
Mg	$4 \cdot 10^{-2}$	TR	$n \cdot 10^{-3}$	Ni	$5 \cdot 10^{-5}$	U	10^{-6}
P	$7 \cdot 10^{-2}$	Ti	$8 \cdot 10^{-4}$	Pb	$5 \cdot 10^{-5}$	Hg	$n \cdot 10^{-7}$
S	$5 \cdot 10^{-5}$	F	$5 \cdot 10^{-4}$	(Sn)	$(5 \cdot 10^{-5})$	Ra	$n \cdot 10^{-12}$
Na	$2 \cdot 10^{-2}$						

Качественно в организмах обнаружены инертные газы, Be, Sc, Ga, Zr, Ag, Cd, Sb, Te, Hf, Ta, Re, Au, Tl, Bi, Th и элементы платиновой группы. При оценке состава предусматривалось, что основная масса живого вещества — это растительность моря и суши. Данные А. П. Виноградова весьма показательны. Они указывают на то, что, несмотря на организационную роль углерода, живое вещество Земли есть кислородное вещество, богатое углеродом (В. И. Вернадский, 1934). В атомарных соотношениях (по числу атомов) в реальной массе живого вещества преобладают кислород и водород. Однако в геохимических реакциях значение углерода несравненно более велико, чем это следует из массового содержания.

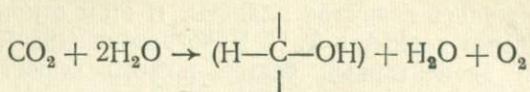
Живые организмы избирательно используют элементы из внешней среды в соответствии со своими физиологическими потребностями. Все элементы, входящие в состав организмов, можно подразделить на структурные элементы — С, Н, О, N, P, S, Cl, Na, K, F, Mg, Si, Ca — и элементы биокатализаторы — Fe, Cu, B, Mn, I.

Роль отдельных элементов в жизни животных и растений еще недостаточно выяснена, так как химически исследовано всего около 7 000 видов почти из двух миллионов.

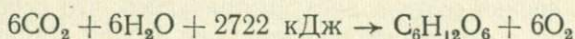
ФОТОСИНТЕЗ И ГЕОХИМИЧЕСКИЙ БАЛАНС УГЛЕРОДА

Фотосинтез зеленых растений представляет собой мощный космический процесс, вовлекающий в годовой круговорот огромные массы вещества Земли и определяющий высокий кислородный потенциал ее атмосферы и биосферы в целом. Фотосинтез выступает, таким образом, как регулятор едва ли не всех гипергенных геохимических процессов, как фактор, определяющий наличие свободной энергии верхних оболочек нашей планеты. С химической точки зрения фотосин-

тез — окислительно-восстановительная реакция, протекающая при участии хлорофилла зеленых растений за счет энергии солнечных лучей. В схематическом виде процесс фотосинтеза может быть изображен следующей реакцией:



Таким образом за счет поглощения углекислоты и воды синтезируются органическое вещество и выделяется свободный кислород. При восстановлении одного моля CO_2 до углеводного уровня поглощается 469 кДж, а свободная энергия увеличивается на 502 кДж. Прямыми продуктами фотосинтеза являются не только углеводы, но и белки. В целом весь процесс фотосинтеза в современных зеленых растениях имеет довольно сложный характер. Изучение изотопного состава кислорода, выделяющегося при фотосинтезе, показало, что он образуется преимущественно за счет разложения воды, а не углекислого газа, как это допускалось ранее. Кислород углекислоты идет на образование органических соединений (Виноградов, Тейс, 1949). Простейшим продуктом фотосинтеза является глюкоза, образование которой идет по схеме.



Фотосинтез протекает на всей поверхности Земли, за немногим исключением, и создает огромный геохимический эффект, который обычно определяется как сумма всей массы углерода, ежегодно вовлекаемой в построение органического вещества биосферы. Однако оценка массы углерода еще недостаточно точная. Обычно принимается, что на каждый гектар суши в среднем в результате фотосинтеза фиксируется 1,2 т углерода. Следовательно, растительность суши ежегодно усваивает $2 \cdot 10^9$ т углерода. В отношении растений гидросферы имеются значительные расхождения. По расчетам Е. И. Рабиновича (1945), они усваивают $155 \cdot 10^9$ т углерода в год, по данным Г. В. Богорова (1966), — $55 \cdot 10^9$ т.

Таблица 65

Биомасса и продукция в океане (по А. П. Виноградову)

Организмы	Биомасса, т		Продукция, т/год	
	сырой вес	$C_{\text{орг}}$	сырой вес	$C_{\text{орг}}$
Фитопланктон	$10 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^9$	$700 \cdot 10^9$	$70 \cdot 10^9$
Бактерии	$0,14 \cdot 10^9$	$0,014 \cdot 10^9$	$140 \cdot 10^9$	$14 \cdot 10^9$
Зоопланктон	$15 \cdot 10^9$	$1,5 \cdot 10^9$	$50 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^9$
Общая продукция			$890 \cdot 10^9$	$89 \cdot 10^9$

А. П. Виноградов (1967), критически сравнив расчеты разных авторов, полагает, что наиболее вероятная цифра $70 \cdot 10^9$ т в год. Это продукция фитопланктона Мирового океана. В действительности продукция органической массы гидросферы тесным образом связана с деятельностью фитопланктона, бактерий и зоопланктона. Приближенная оценка биомассы и продукции органического углерода в Мировом океане представлена в табл. 65.

Из данных табл. 65 видим, что при общей продукции биомассы в гидросфере $890 \cdot 10^9$ т ежегодно происходит усвоение 89 млрд. т углерода. Эта цифра также имеет ориентировочный характер, но она ближе к истине, чем ранее произведенные оценки массы фиксируемого углерода. В целях дальнейших расчетов, несколько округляя цифру, мы можем принять, что Мировой океан в результате фотосинтеза ежегодно поглощает $8 \cdot 10^{10}$ т (или $8 \cdot 10^{16}$ г) углерода. Тогда общая сумма используемого при фотосинтезе углерода составит: $2 \cdot 10^{16} + 8 \cdot 10^{16} = 1 \cdot 10^{17}$ г.

Эти цифры достаточно ясно свидетельствуют о том, что подавляющая часть углерода входит в биогенный цикл моря и меньшая часть — суши. Учитывая общий баланс элементов при фотосинтетической реакции, нетрудно прийти к выводу, что Мировой океан с его живым населением является главным генератором свободного кислорода в атмосфере.

Можно дать количественную оценку баланса основных веществ, участвующих в реакциях фотосинтеза в планетарном масштабе. Так, например, если ежегодно всем живым веществом биосферы усваивается $1 \cdot 10^{11}$ т углекислоты, то это неизбежно ведет за собой использование $3,65 \cdot 10^{11}$ т углекислоты и $1,5 \cdot 10^{11}$ т воды. В общей сложности 5×10^{11} т веществ внешней неорганической природы потребляется ежегодно в биосфере Земли в связи с фотосинтезом зеленых растений. Это на два порядка превышает массу ионного стока в океан в течение года (см. табл. 53). Расчет отдельных видов потребляемых и создаваемых фотосинтезом веществ представлен в табл. 66.

Из данных табл. 66 следует, что ежегодно 266 млрд. т свободного кислорода выделяется в биосфере Земли в процессе фотосинтеза.

Таблица 66
Продуктивность фотосинтеза (10^9 т в год)

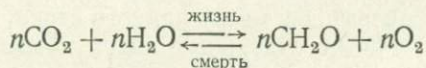
Части поверхности Земли	Используется	Поглощается	Создается	Выделяется
	CO ₂	H ₂ O	CH ₂ O	O ₂
Суша	73	30	50	53
Море	293	120	200	213
Всего	366	150	250	266

Зная, что в верхних горизонтах Земли содержится $1420 \cdot 10^{15}$ т воды (в океане), $233 \cdot 10^{10}$ т CO₂ (в атмосфере), нетрудно подсчитать, что в течение 9 млн. лет фотосинтез перерабатывает массу

воды, практически равную всей гидросфере Земли; в течение 6—7 лет поглощается углекислота, сосредоточенная в атмосфере, в течение 400 лет вся углекислота атмосферы и гидросферы и, наконец, в течение 4500 лет весь кислород атмосферы может обновиться за счет кислорода фотосинтеза. Несмотря на то что приведенные цифры носят формальный характер, так как не все части свободного кислорода и углекислоты биосферы одинаково подвижны для полного обновления, представляется несомненной выдающаяся роль фотосинтеза как ведущего процесса круговорота веществ в биосфере Земли. Если учесть, что биосфера существует не менее 3,6 млрд. лет, то нетрудно подсчитать, что при постоянной интенсивности фотосинтеза вся вода Мирового океана не менее 400 раз прошла через биогенный цикл, свободный кислород атмосферы обновлялся не менее 800 000 раз, а вся углекислота биосферы миллионы раз прошла через фотосинтез. Все эти цифры говорят об огромной напряженности фотосинтетического процесса, в котором прямо или косвенно участвуют и остальные биофильные элементы — N, P, S а также металлы — K, Si, Ca, Mg, Na.

Приближенный расчет показывает, что ежегодно в круговорот углерода в биосфере в связи с фотосинтезом вовлекается азота $1,14 \times 10^9$ т, фосфора $2,6 \cdot 10^8$ т, серы $2 \cdot 10^8$ т. Следовательно, в течение 4 млн. лет весь азот проходит через процесс фотосинтеза. Аналогичный расчет может быть проведен для всех химических элементов, входящих в состав зеленых растений планеты.

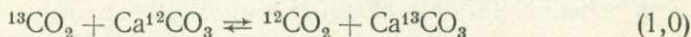
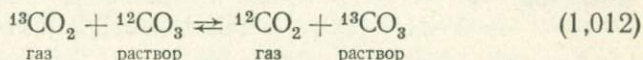
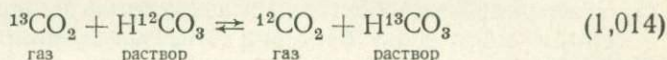
При гибели организмов происходит процесс, обратный фотосинтезу, — разложение органического вещества путем его окисления и образование продуктов разложения. Поэтому реакцию фотосинтеза мы можем написать в следующем виде:



Этот процесс в пределах всего земного шара находится в состоянии динамического равновесия, поскольку содержание в атмосфере CO_2 и O_2 отличается удивительным постоянством. Отсюда, естественно, возникает важное следствие — общее количество биомассы (живого вещества) на Земле остается постоянным. Этот вывод ни в коем случае не имеет абсолютного значения. Величайшая напряженность жизни, ее повсюдность, как отражение переработанной энергии солнечного луча, приводит к планетарному равновесию между фотосинтетической продукцией живого вещества и его разложением. Поэтому неизбежно устанавливается тенденция постоянства массы живого вещества, которая нарушается локальными причинами. Если равновесие в уравнении сдвигается вправо, происходит захоронение органических масс с последующим образованием нефти, угля, битумов. Если равновесие сдвигается влево, CO_2 входит в карбонатную систему в повышенном количестве, изменяя временно ход геохимических процессов в биосфере.

Геохимическая история углерода начинается с его поступления в атмосферу в виде CO_2 из глубоких горизонтов мантии в результате ее дегазации при вулканических процессах, а также в результате метаморфизма ранее отложившихся известняков и доломитов. CO_2 распределяется в атмосфере и гидросфере, образуя сложную карбонатную систему. В среде с повышенным содержанием иона Ca^{2+} углекислота отлагается в виде карбонатов. Другая часть CO_2 используется при фотосинтезе на образование органических веществ. Органические вещества биомассы планеты испытывают разные превращения. Часть из них окисляется с образованием CO_2 и других продуктов, часть захороняется в условиях восстановительной среды в осадочных породах с последующим образованием торфа \rightarrow бурого угля \rightarrow каменного угля \rightarrow антрацита \rightarrow (графита), рассеянных битумов, нефти.

В процессе круговорота углерода в биосфере происходит разделение (фракционирование) его стабильных изотопов. Так, в карбонатной системе гидросферы устанавливается обмен изотопов при следующих реакциях:



Справа возле реакций в скобках указаны коэффициенты разделения при 25°C . В указанных реакциях изотопные равновесия сдвигаются вправо. В результате в морских карбонатах повышается содержание ${}^{13}\text{C}$ (типично для кальцитовых и арагонитовых скелетов морских животных). Поэтому отношение изотопов ${}^{12}\text{C} : {}^{13}\text{C}$ в морских карбонатах оказывается наиболее низким — от 88,2 до 89,0, в среднем 88,5. В процессе фотосинтеза относительное содержание ${}^{13}\text{C}$ понижается, так как скорость поглощения молекулы ${}^{12}\text{CO}_2$ выше, чем ${}^{13}\text{CO}_2$. Поэтому в растениях и их производных мы видим повышенное отношение ${}^{12}\text{C} : {}^{13}\text{C}$ (наиболее высокое, порядка 90—91). Изотопный состав древних углеродистых образований — графитовых включений в докембрийских гнейсах и сланцах такой же, как в растениях — продуктах фотосинтеза. Таким образом, в результате геохимического круговорота в разных частях биосферы Земли находится углерод разного изотопного состава (рис. 43)

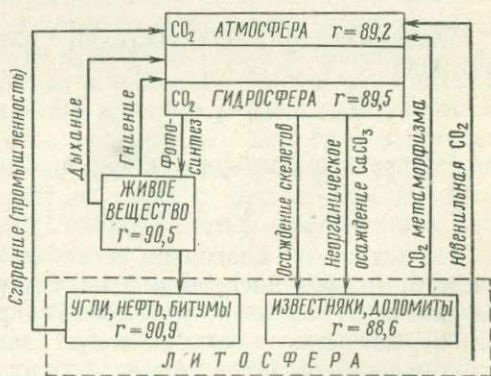
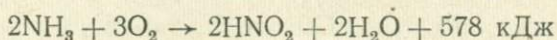


Рис. 43. Геохимический круговорот углерода в биосфере, r — отношение изотопов ${}^{12}\text{C}/{}^{13}\text{C}$

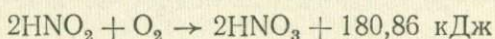
В процессе круговорота углекислота атмосферы взаимодействует с литосферой, вызывает химическое выветривание полевых шпатов и некоторых других силикатных минералов. Определенная часть углекислоты почвы фиксируется микроорганизмами, которые не содержат хлорофилл. Этот процесс происходит за счет энергии различных химических реакций и называется *хемосинтезом*. Он был открыт в 1890 г. русским микробиологом С. Н. Виноградским (1856—1953), который обнаружил группу микроорганизмов, способных окислять аммиак до солей азотистой, а затем азотной кислоты с выделением энергии. Энергия, выделяемая при окислении, используется для синтеза органических веществ из CO_2 , H_2 , O_2 и минеральных веществ почвы. В отличие от фотосинтеза здесь не используется прямая энергия солнечной радиации. Однако хемосинтез косвенным образом связан с фотосинтезом. Свободный кислород, используемый при хемосинтезе, является продуктом фотосинтеза.

Наиболее типичные представители хемосинтезирующих микроорганизмов — нитрифицирующие (*Nitrosomas*) бактерии — *Nitrobacter*, серобактерии, железобактерии и водородные бактерии.

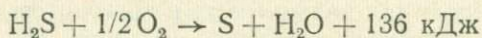
Нитрифицирующие бактерии *Nitrosomas* окисляют аммиак до нитритов:



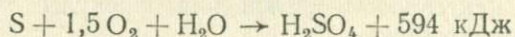
Nitrobacter окисляют нитриты до нитратов:



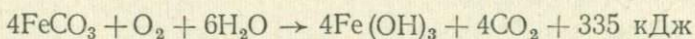
Бесцветные серобактерии, как, например, *Beggiatoa*, окисляют сероводород до серы по схеме



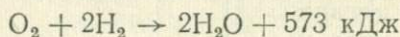
Другие серобактерии (как, например, *Thiobacillus thiooxidans*) окисляют серу до серной кислоты по схеме



Железобактерии способствуют окислению закисного железа в окисное:



Водородные бактерии окисляют свободный водород по схеме



Очевидно, что благодаря способности синтезировать органические вещества из углекислоты и воды, хемосинтезирующие бактерии относятся к автотрофным организмам. В определенных участках биосферы они играют важную геохимическую роль. В почвах деятельность нитрифицирующих бактерий повышает плодородие, способствует накоплению нитратов. В замкнутых водоемах и придонных слоях серобактерии восстанавливают сульфаты морской воды. В верхних горизонтах моря (например, Черного) некоторые бактерии способствуют окис-

лению сероводорода и создают среду, пригодную для обитания других организмов (аэробных). В отдельных случаях, которые заслуживают специального рассмотрения, роль микроорганизмов становится особенно значительной при окислении ряда сульфидных месторождений, образовании скоплений самородной серы и других процессах. Однако в целом масштабы хемосинтеза по сравнению с фотосинтезом очень невелики. Продукты хемосинтеза составляют не более 1% продуктов фотосинтеза.

РАЗНОЖЕНИЕ ОРГАНИЗМОВ КАК ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Рост живых организмов сопровождается увеличением обмена с внешней средой и, следовательно, в общей сложности представляет собой геохимический процесс. Размножение организмов как следствие их роста приводит к увеличению биомассы и возрастанию интенсивности обмена с внешней средой путем дыхания, питания и выделения экскрементов. Естественно, что в обмене участвуют все химические элементы, входящие в состав организмов.

В связи с ростом и размножением любой организм расселяется по всей поверхности Земли, стремясь занять максимальный по площади ареал. Поглощая энергию солнечных лучей, организмы превращают ее в химическую энергию высокого кислородного потенциала всей биосферы и приходят в механическое движение.

Совершенно ясно, что темпы роста и размножения организмов имеют прямое отношение к геохимическому круговороту элементов в биосфере, и в первую очередь элементов биофильных, слагающих основу массы каждого организма. В целом размножение организмов происходит по закону геометрической прогрессии — число потомков превышает число предков при сравнении двух поколений. Эту особенность размножения организмов впервые всесторонне исследовал Ч. Дарвин и положил ее в основу учения о естественном отборе.

По Ч. Дарвину, «не существует ни одного исключения из правила, по которому любое органическое существо естественно размножается в столь быстрой прогрессии, что не подвергаясь оно истреблению, потомство одной пары скоро бы заняло всю Землю». Этот вывод становится особенно важным при физическом и химическом подходе к изучению живого вещества нашей планеты, нашедшим развитие в трудах В. И. Вернадского, который неоднократно подчеркивал, что живое вещество есть прежде всего планетное явление и не может быть оторвано от биосферы, от среды верхних оболочек Земли, граничащих с космосом.

За все время существования биосферы энергия Солнца (точнее часть ее) превращалась в биогеохимическую энергию размножения живого вещества. При этом энергия разделялась на два компонента: компонент роста, приводящий в конце концов к определенной массе данного вида, и компонент размножения — увеличения числа представителей данного вида. Смена поколений за единицу времени дает представление о скорости размножения. Данные по скорости размно-

жения разных организмов были собраны и критически проанализированы с точки зрения геохимии В. И. Вернадским.

Наиболее высокие темпы размножения характерны для бактерий. Они выражаются сменой 64—65 поколений в сутки, или в среднем каждое поколение образуется через 22—23 мин. С высоким темпом размножения связано быстрое распространение эпидемий холеры, брюшного тифа, дизентерии и других болезней, вызываемых соответствующими бактериями и вирусами. Микроорганизмы, и в частности бактерии, размножаются простым делением, и характер их размножения может быть выражен геометрической прогрессией. В. И. Вернадский выразил это следующим образом: если n — количество суток, то через n суток две бактерии, возникшие при первом делении, превратятся в N_n неделимых:

$$2^{n\Delta} = N_n,$$

где Δ — число поколений в сутки.

Наиболее медленно смена поколений происходит у многоклеточных животных и растений. При вегетативном размножении растений смена поколений может идти быстрее и приближаться к скорости размножения одноклеточных организмов. При размножении организмов происходит захват новых химических элементов из окружающей среды.

Кроме коэффициента Δ , характеризующего скорость размножения числом поколений в сутки, В. И. Вернадский выделил еще величину суточного прироста организма α , которая связана со скоростью размножения следующим образом:

$$(\alpha + 1)^n = N_n = 2^{n\Delta}.$$

Зная скорость размножения организмов и их размеры, можно вычислить время заселения всей поверхности Земли каким-либо организмом при условии выживания всех его потомков. Причем поверхность Земли будет представлять собой предел роста, размножения и расселения организмов. По В. И. Вернадскому, время заселения колеблется для каждой таксономической единицы живых организмов от 1,3 суток для некоторых микроорганизмов до нескольких десятилетий для крупных млекопитающих.

Скорости размножения некоторых организмов представлены в табл. 67. Данные таблицы могли бы быть реальными при одном условии — отсутствии преград для размножения. Конечно, в пределах биосферы это просто невозможно. К причинам, задерживающим размножение, можно отнести термодинамические условия, недостаток пищи, изменение внешней среды в результате деятельности самих организмов и главное — борьбу за существование — один из факторов эволюционного процесса. Наконец, все группы животных и растений находятся в сложных взаимоотношениях друг с другом, включающих в себя как борьбу за существование разных таксономических единиц, так и взаимное содружество в разных биоценозах.

Встречая препятствие на своем пути, организм сохраняет потенциальную возможность к расселению и занятию пространства. Поэто-

му нетрудно понять, что все живое население нашей планеты — живое вещество — пребывает в состоянии крайней напряженности. Эта напряженность реально выражается в круговороте всех биофильных элементов, поступающих из внешней среды и вновь в нее возвращающихся. Темпы размножения всех известных видов животных и растений находятся в пределах тех значений, которые указаны в табл. 67.

Таблица 67

Скорость размножения некоторых организмов
(по В. И. Вернадскому)

Организм	Число поколений в сутки Δ	Суточный прирост числа организмов α	Время заселения поверхности Земли, в сутках Σ
Bacteria			
<i>Bacterium coli comm</i> . . .	61,27	$2,78 \cdot 10^{18}$	1,23
<i>Vibrio cholerae asiat</i> . . .	61,02—62,47	$2,2—6,4 \cdot 10^{18}$	
<i>Bacillus ramosus</i>	53,33	$1,16 \cdot 10^{16}$	
Diatomeae			
<i>Nitzschia putrida</i> . . .	4,8	26,8	16,8
Среднее для морских диатомей (планктон) . . .	0,5	0,41	168—183
Piridinae			
Среднее для <i>Ceratium</i> (планктон)	0,25	0,19	
Phytomonadina			
<i>Eudorina elegans</i> . . .	0,79	0,72	
Heliozoa			
<i>Actinophrys</i>	1,25	1,38	
Infusoria			
<i>Paramecium surelia</i> . . .	1,78	2,32	31,8—67,3
<i>Paramecium caudata</i> . . .	1,09	2,12	
<i>Leucophrys patula</i> . . .	7,0	127,0	
Dicotyledonae			
<i>Fritolium repens</i>	0,016	0,0088	4 076 (более 11 лет)
<i>Solanum nigrum</i>	0,04	0,029	
Пшеница (среднее для Франции)	0,019	0,013	
Mammalia			
<i>Sus scrofa</i>	$0,9—2,25 \cdot 10^{-3}$	$0,5—1,5 \cdot 10^{-3}$	20 682 (56 лет)
<i>Sus domestica</i>	$9,7—10,6 \cdot 10^{-3}$	$6,7—7 \cdot 10^{-3}$	2 800 (~ 8 лет)
<i>Mus decumanus</i>	$9,6 \text{ (min)} \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	2 800 (~ 8 лет)
<i>Elephas indicus</i>	$0,096—0,4 \cdot 10^{-3}$	$0,067—0,07 \cdot 10^{-3}$	376 000 (более 1 000 лет)

Если учесть суммарный эффект потенциальной возможности размножения всех организмов Земли геологического прошлого и настоящего, то нетрудно прийти к выводу, что со времени появления жизни все живое вещество необычайно быстро заполнило пространство биосферы, по существу, моментально в разрезе геологического времени.

КОНЦЕНТРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ОРГАНИЗМАМИ

Несмотря на общие черты химического состава всех организмов и преобладание в них типичных биофильных элементов, некоторые животные и растения отличаются резко повышенным содержанием какого-либо одного или нескольких элементов. Еще В. И. Вернадский указывал, что точный химический состав организма может служить его видовым признаком. Если рассматривать весь живой организм как целое, включая все его тело, а не только протоплазму, к которой приковано вековое внимание биологов, мы обнаружим существенные вариации химического состава отдельных таксономических единиц. В этом случае организм выступает как концентратор многих химических элементов преимущественно в твердых частях тела и реже в мягких тканях и клетках. Существуют и организмы, содержащие ничтожные следы некоторых обычных элементов.

Порядок распространения химических элементов (средние величины) в живом веществе нашей планеты представлен в табл. 68, составленной по данным А. П. Виноградова. В таблице элементы распределены на IX декад в зависимости от содержания (в массовых %). Данные таблицы характеризуют «нормальные» или «обычные» содержания химических элементов.

Учитывая существующие отклонения химического состава отдельных организмов от валового среднего содержания для живого вещества, В. И. Вернадский еще в 1922 г. в своем сообщении «Химический состав живого вещества в связи с химией земной коры» разделил однородные живые существа на три группы: организмы данного элемента, организмы, богатые (обогащенные) одним элементом, и организмы обычные.

К первой группе относятся организмы, в которых количество данного элемента в среднем валовом составе живого вещества достигает 10% и выше.

Во вторую группу входят организмы, у которых преобладание какого-либо элемента выражено не столь резко и приближается либо превышает 1%, т. е. более редкий элемент попадает во вторую декаду по распространенности.

Таблица 68

Распространенность элементов в живом веществе по декадам

Декада	Массовое содержание, %	Элементы
I	10^1	O, C, H
II	10^0	(C)
III	10^{-1}	N, Ca, K, Si
IV	10^{-2}	P, S, Mg, Na, Cl, Fe
V	10^{-3}	Al, Ba, Sr, Mn, B, TR
VI	10^{-4}	Br, F, Ti, Zn, Rb, Cu, V, Cr
VII	10^{-5}	Ni, Pb, Sn, As, Cs, Li, Mo, Y, Cs
VIII	10^{-6}	Se, U
IX	10^{-7}	Hg

К обычным организмам относятся те, которые по своему составу в общем мало отличаются от среднего состава живого вещества.

Между выделенными группами организмов не наблюдаются постепенные переходы в отношении содержания ведущего элемента. Различия выражаются довольно резко.

Известные организмы первой группы по содержанию ведущего элемента могут быть названы: кремниевыми, алюминиевыми, железистыми, кальциевыми, магниевыми, бариевыми, марганцевыми, серными, стронциевыми и фосфорными. Элементы, по названиям которых выделены геохимические группы организмов с максимальной их концентрацией, относятся к главным, распространенным в литосфере элементам. Исключение в известной степени представляют калий и натрий. Калиевые организмы с содержанием калия свыше 10% отсутствуют. Обогащенные им организмы (содержат 3% К на живую массу) представлены гигантскими водорослями (например, *Mascogocystis*, *Palegophycus*). Относительно высокое содержание калия отмечается в наземных растениях. Также отсутствуют собственно натриевые организмы. Но обогащенные им организмы представлены большинством морских водорослей, наземной флорой солончаков.

Кроме обычных элементов, широко распространенных в литосфере, многие организмы концентрируют редкие и рассеянные химические элементы, которые играют важную роль в их физиологии. Так, некоторые наземные цветковые растения могут концентрировать Li, Be, В. Микробиота некоторых рудных месторождений обогащается Си, Zn, Pb. Бром и иод накапливаются в некоторых морских водорослях, а также некоторых губках. Растительность, произрастающая на почвах

Таблица 69

Соотношение элементов в воде и некоторых морских организмах
(по А. П. Виноградову)

Элемент	Океаническая вода	Копеподы	Рыбы	Моллюски
Cl	180	1,2	—	1,0
Na	100	1,0	1,0	1,0
Mg	12,1	0,46	3,0	1,0
S	8,4	3,1	31	0,85
Ca	3,8	1,9	13,7	69
K	3,6	15	109	5,5
Br	0,6	—	—	3
C	0,26	430	15 000	1 850
Sr	0,12	—	—	92
Si	0,001	13 000	—	—
F	0,01	—	—	6 900
N	0,001	28 000	1 276 000	10 700
P	0,0001	24 100	2 560 000	60 000
I	0,0005	80	—	—
Fe	0,0001	6 000	6 000	1 000
Mn	0,0001	—	8	—
Cu	0,0001	—	80	4 300

и породах, обогащенных растворимыми соединениями металлов, накапливает их в повышенном против нормального содержания количестве. На этом, собственно, основан биогеохимический метод поисков ряда металлических месторождений.

Концентрация химических элементов в организмах осуществляется через природные воды, которые содержат эти элементы в растворенном виде. Наиболее благоприятные условия для концентрации элементов организмами создаются непосредственно в водной среде. При этом между концентрацией элемента в организме и концентрацией его в водной среде наблюдаются резкие контрасты. Примеры этих контрастов представлены в табл. 69, в которой дано соотношение элементов в воде и некоторых океанических организмах. При этом для сравнения концентрация натрия в океанической воде (в массовых единицах) принята за 100, а все остальные значения даны по отношению к натрию.

Литература

- Базилевич Н. И., Родин Л. Е., Розов Н. Н. Сколько весит живое вещество планеты? — «Природа», 1971, №1
- Вернадский В. И. О размножении организмов и его значении в строении биосферы. — В сб. «Биогеохимические очерки». М., Изд-во АН СССР, 1940.
- Вернадский В. И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М., «Наука», 1965.
- Войткевич Г. В., Белокрыс Л. С. Следы древней жизни на Земле. «Советская геология», 1960, № 4.
- Камшилов М. М. Эволюция биосферы. М., «Наука», 1974.
- Кузнецов С. И., Иванов М. В., Ляликова М. В. Введение в геологическую микробиологию. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Рабинович Е. И. Фотосинтез. М., Госхимиздат, 1945.
- Хильми Г. Ф. Основы физики биосферы. М., Гидрометеиздат, 1966.
- Hofman H. J. Precambrian Fossils (?) near Elliot Lake, Ontario, Science v. 156, № 3774, 1967.
- Schorf W. J., Barghoorn E. S. Alga — like fossils from the early Precambrian of South Africa. Science v. 156, № 3774, 1967.

ЧАСТЬ III
ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Глава IX
ГИПОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

ГЕОХИМИЧЕСКИЙ КРУГОВОРОТ ЭЛЕМЕНТОВ

Геохимические процессы выражаются в непрерывном и прерывистом перемещении масс веществ в оболочках Земли — миграциях химических элементов. А. Е. Ферсман выделил *внутренние* и *внешние факторы* миграции. К первым относятся свойства атомов и их соединений. Ко вторым — физико-химические условия среды, в которой происходит миграция элементов. К важнейшим внутренним факторам миграции относятся: 1) термические свойства элементов, их летучесть или тугоплавкость; 2) химические свойства соединений элементов; 3) энергетические свойства ионов, определяемые их кристаллохимическими параметрами и связанные с ними явления изоморфизма; 4) гравитационные свойства — массы атомов, плотности различных элементов и их соединений; 5) радиоактивные свойства, определяющие вековое изменение изотопного состава радиоактивных и радиогенных элементов.

К важнейшим внешним факторам относятся: 1) температура; 2) давление; 3) концентрация вещества, определяющая ход событий согласно закону действующих масс; 4) степень ионизации растворов и расплавов; 5) концентрация водородных ионов, величина pH; 6) окислительно-восстановительный потенциал E_h растворов; 7) поверхностные силы природных коллоидных систем и связанные с ними явления адсорбции элементов и их соединений; 8) равновесие фаз (правило фаз); 9) действие живых организмов

Все перечисленные факторы миграции действуют совместно и теснейшим образом переплетаются друг с другом.

Геохимическая история любого элемента может быть представлена как участие его в общем круговороте вещества в пределах верхних оболочек. Крупные концентрации элементов дают месторождения различного типа и генезиса. Наиболее распространенные элементы опреде-

ляют химизм земной коры в целом и участвуют в большом круговороте: магматическая порода → осадочная порода → метаморфическая порода → ультраметаморфизм и образование магмы (рис. 44).

Представление о большом круговороте вещества в верхних горизонтах нашей планеты, охватывающем магматические, осадочные и метаморфические горные породы и их взаимные переходы, впервые было развито И. Лукашевичем в его учении о метаморфизме. В дальнейшем

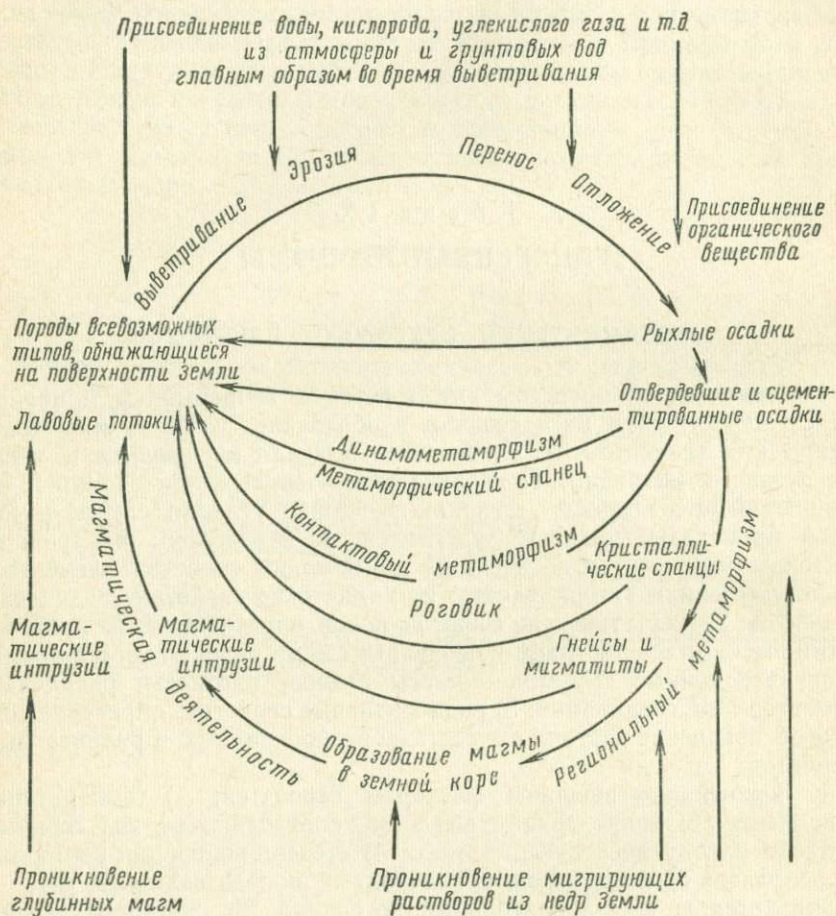


Рис. 44. Круговорот вещества на Земле (по А. Холмсу, 1965)

на более высоком уровне знаний это учение разрабатывалось главным образом В. И. Вернадским, а затем Т. Бартом.

В процессе круговорота, который носит относительно циклический характер, более легкие молекулы, радикалы, атомы и ионы проходят меньший путь и затрачивают меньше времени на свое передвижение, чем более тяжелые вещества. В этом и в эффекте магматической

дифференциации Т. Барт усматривает конечную причину разнообразия химического состава горных пород. Максимально подвижные легкие вещества — газовые компоненты атмосферы, вода; минимально подвижные — вещество материков (табл. 70).

Геохимический круговорот вещества на Земле в целом включает повторяющиеся процессы превращения и перемещения. Они имеют в той или иной мере циклический и в то же время поступательный и необратимый характер. В разной степени он проявляется в вековой химической дифференциации всей планеты, главным образом ее верхней мантии.

Наиболее масштабно процесс образования верхних оболочек Земли происходил в раннем докембрии. Это выразилось морфологически и

Таблица 70

Время, необходимое для полного оборота вещества

Вещество	Время, годы
Углекислота атмосферы (через фотосинтез)	6—7
Кислород атмосферы (через фотосинтез)	Около 4500
Азот атмосферы (путем окисления, электрическими разрядами, фотохимическим путем и биологической фиксации) . .	Около 10^7
Вода океана (путем испарения)	Около 10^8
Вещество континентов (путем денудации — выветривания) . .	Около 10^8

геологически в эволюции геосинклинальных зон. В геохимическом отношении их можно считать зонами максимального обмена веществ в вертикальном направлении.

В земной коре геохимические процессы протекают при широком интервале температур — от 0 до 1300°C и давлении от 10^5 до 10^9 Па. В связи с этим они подразделяются на глубинные, или гипогенные (магматогенные), происходящие в условиях повышенных температур, и гипергенные, протекающие в условиях поверхности Земли.

Гипергенные процессы наиболее характерны для уровня биосферы. Гипогенные ниже ее, но они нередко вторгаются и в биосферу (вулканизм и связанные с ними процессы).

Следует отдельно выделить геохимию метаморфических процессов. С ними связаны особые явления миграции химических элементов. Метаморфизму подвергаются осадочные горные породы с характерным для них распределением разных элементов и минералов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ НАПРАВЛЕННОСТЬ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В геохимических процессах участвуют одновременно многие миллиарды атомов химических элементов. Поэтому для выяснения путей миграции элементов в природе следует учитывать свойства не только единичных атомов, но и свойства их многочисленных группировок, которые неизбежно подчиняются более общим статистическим законо-

мерностям. Образование или разрушение минерала как природного химического соединения, вхождение в него изоморфных элементов и распад изоморфных смесей, растворение соединений и выпадение их в осадок, образование твердых, жидких и газовых фаз подчиняются термодинамическим законам.

При различного рода химических превращений в земной коре и на ее поверхности происходит поглощение или выделение энергии, связанное с термодинамическими свойствами минеральных ассоциаций и термодинамическими условиями среды, определяемыми температурой (T), давлением (P) и концентрацией вещества (C). Несмотря на большое разнообразие, многие химические процессы верхних оболочек земного шара имеют определенную направленность. Она заключается в том, что любая природная система стремится перейти в состояние максимальной устойчивости с минимальным запасом свободной энергии.

В пределах биосферы Земли мы знаем один ведущий планетарный процесс, направленный в противоположную сторону, протекающий с накоплением свободной энергии. Это фотосинтез зеленых растений, поставляющий свободный кислород и тем самым определяющий высокий химический потенциал свободной энергии биосферы, который веками расходуется на гипергенные геохимические процессы.

Выход каждой природной системы из состояния относительного равновесия диктуется законами термодинамики. Первый закон термодинамики является частным случаем общего закона сохранения энергии в данной системе. Второй закон термодинамики, имеющий большое значение для понимания химических процессов в земной коре, гласит, что коэффициент полезного действия тепловой системы (при переходе от более теплой части к более холодной) всегда бывает меньше 1, что можно выразить формулой

$$k = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

где Q_1 — теплота теплоотдатчика, Q_2 — теплота теплоприемника, $T_1 - T_2$ — разность их температур.

Второй закон термодинамики может быть сформулирован еще следующим образом: в изолированных системах могут совершаться только такие процессы, при которых энтропия системы возрастает, и процесс самопроизвольно может идти только до такого состояния, при котором энтропия обладает максимальным для данных условий значением. Стремление к равновесию в данной системе выражается термодинамическим изобарно-изотермическим потенциалом:

$$Z = U - TS - PV,$$

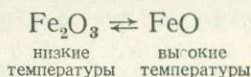
где U — внутренняя энергия, T — абсолютная температура, S — энтропия, P — давление, V — объем.

В обратимых изотермических процессах изменение энтропии (ΔS) равняется тепловому эффекту процесса, деленному на абсолютную температуру. Энтропия обычно выражается в Дж/град. · моль — энтропийной единицей.

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

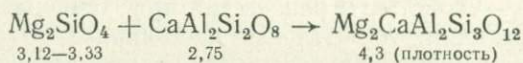
Частное приложение этого принципа можно показать на следующих примерах.

Возрастание температуры приводит к снижению теплового эффекта экзотермических реакций. Согласно формулировке Вант-Гоффа, при повышении температуры равновесие смещается в сторону процесса, идущего с поглощением тепла, а при понижении температуры — в обратную сторону. Так, в условиях земной поверхности окисление железа сопровождается выделением тепла, но при высоких температурах в недрах эта реакция идет с поглощением тепла и процесс направлен в сторону восстановления железа:

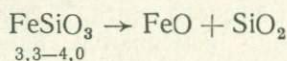
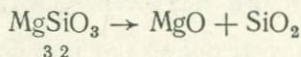
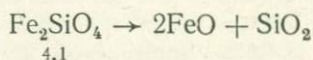
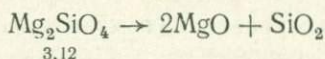


С повышением температуры возрастает растворимость солей, которая обычно сопровождается поглощением тепла.

Возрастание давления вызывает реакции, приводящие к образованию веществ с уменьшенными объемами. Так, рост давления способствует образованию веществ, занимающих в данных условиях меньший объем, и таким образом усиливает то из направлений процесса, которое сопровождается уменьшением объема и увеличением плотности. Понижение давления действует в обратном направлении. Например, при увеличении давления происходит превращение оливина и анортита в гранат:

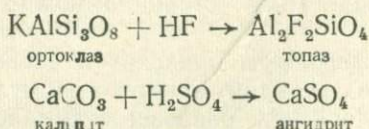


При дальнейшем повышении давления оливины и пироксены разлагаются на окислы плотных полиморфных модификаций: периклаз MgO (3,67—3,90 г/см³), вюстит FeO (5,7 г/см³) и стишовит SiO_2 (4,35 г/см³):



При повышении концентрации в системе того или другого компонента он стремится перейти в другую фазу. Химические реакции про-

текают в направлении понижения содержания избыточного компонента. Так, в кислых магмах выделяются минералы, богатые SiO_2 (кварц и др.), в основных магмах, обогащенные Mg, в первую очередь выделяется Mg_2SiO_4 , в щелочных магмах — минералы, богатые щелочами, и т. д. Если в системе имеет место привнос кислоты, то происходят реакции, направленные в сторону нейтрализации, например:



Изменение равновесия системы при повышении концентрации происходит по закону действующих масс: скорость химической реакции пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ.

Если вещества участвуют в обменных химических реакциях



то значение константы равновесия K можно представить отношением

$$K = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}.$$

K — характерная величина для каждой химической реакции, не зависящая от концентрации и связанная с температурой. Зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением Вант-Гоффа:

$$\ln K_1 - \ln K_2 = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где K_1 и K_2 — константы равновесия при температурах T_1 и T_2 , Q — теплота реакции, R — газовая постоянная.

Зависимость между изменением изобарно-изотермического потенциала и константой равновесия K можно выразить и в более общей форме:

$$[\Delta Z = -RT \ln K.$$

Анализ приведенных уравнений показывает, что повышение температуры всегда смещает равновесие в сторону эндотермического процесса.

ГЕОХИМИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Магматические процессы протекают при общей тенденции понижения температуры магматического очага. В связи с этим условия реакций в магме непрерывно изменяются, изменения отражаются на составе и структуре породы как конечного продукта кристаллизации. Происходит разделение первоначально однородной магмы на химически неоднородные части, образующие при кристаллизации магмати-

ческие породы различного типа. Этот процесс получил название *процесса дифференциации магмы* и до сих пор представляет собой ведущую проблему петрологии.

Естественно, перед нами неизбежно встает вопрос о происхождении родоначальной материнской магмы, которая в результате дифференциации дала все известные горные породы литосферы. Вопрос этот не нов. Он давно привлекал к себе внимание геологов, петрологов и геохимиков. Подавляющее большинство петрологов, из которых следует отметить Н. Боуэна, Р. Дэли, Г. Тирреля, считало, что первичная единая магма по составу была базальтовой. Ф. Ю. Левинсон-Лессинг допускал существование двух самостоятельных магм: гранитной и базальтовой. А. Холмс в свое время выдвинул гипотезу о трех первичных магмах: гранитной, базальтовой и перидотитовой. Наибольшим признанием до сих пор пользовалась гипотеза о первичной единой базальтовой магме, но и она неоднократно подвергалась коренному пересмотру.

В связи с появлением космогонических гипотез о холодном начале Земли возникло представление, что наша протопланета имела квазиоднородный химический состав, близкий к составу ультраосновных пород или каменных метеоритов. Естественно, что близкие к поверхности горизонты Земли имели тот же химический состав. В результате последующего радиогенного разогрева началась медленная локальная дифференциация ультраосновного материала в связи с его парциальным плавлением и медленным обволакиванием поверхности Земли дифференциатами этого материала — базальтовыми и гранитными массами и их производными. При этом, естественно, происходило также изменение первичного состава мантийного материала.

А. Е. Рингвуд считал, что верхняя мантия по составу соответствует смеси трех частей перидотита и одной — базальта.

Вероятнее всего материал современной верхней мантии представлен ультраосновными породами типа пород островов св. Павла, находящихся на срединном хребте Атлантического океана в 80 км к северу от экватора. Особый состав пород этих пустынных островов был отмечен еще Ч. Дарвиным. Хотя структурно и минералогически породы сильно изменены (милонитизированы), есть основание думать, что в целом они являются представителями мантии (см. табл. 25). Образцы пород островов, по-видимому, представляют собой материал, кристаллизовавшийся на различных уровнях мантии и вынесенный тектоническими движениями наверх.

В свете современных данных мы можем считать, что источником магмы верхних частей Земли является мантия, которая в целом оказалась мало затронутой фракционированием и дифференциацией. Отсюда первичной магмой следует считать продукты выплавления мантии по определенным физико-химическим закономерностям.

Опыты, впервые поставленные А. П. Виноградовым, по зонной плавке материала каменных метеоритов (хондритов) и детальный анализ характера распределения многих химических элементов между дунитами, базальтами и метеоритами показывают, что в процессе выплавления и дегазации легкоподвижных веществ из мантии проис-

ходит разделение вещества мантии хондритового состава на дуниты и базальтовое (базальтическое) вещество. Если принять в качестве исходного материала мантии пиролит (по А. Рингвуду), то в процессе его плавления произойдет разделение вещества на перидотиты и базальтовое вещество. Разделение вещества мантий, таким образом, можно представить в двух вариантах, если механизм зонной плавки признать эффективным (рис. 45).

Как видно из данных рисунка, независимо от исходного материала мантии более легкоплавкая фракция приобретает состав базальтовой магмы. Обогащаясь летучими компонентами, она поднимается вверх, постепенно обволакивая поверхность Земли сплошным базальтовым слоем. Этот слой и явился исходным материалом земной коры, всех типов горных пород, впоследствии из него возникших.

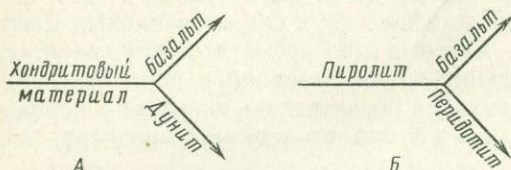


Рис. 45. Расщепление материнского вещества мантии

Такое представление не противоречит геологическим данным, которые свидетельствуют о том, что химический состав суммарных разрезов древних участков земной коры с возрастом свыше $2,5 \cdot 10^9$ лет очень близок к составу базальтового слоя (докембрийские «зеленокаменные ядра» материков). Следовательно, исходным веществом огромного разнообразия горных пород явилась именно базальтовая магма. Однако этот вывод нельзя считать прямым подтверждением классических петрографических представлений о ее первичности в прямом смысле. Сама базальтовая магма в истории Земли принципиально является вторичным продуктом развития планеты — продуктом процессов, происходящих в мантии.

Разделение вещества верхних горизонтов Земли на химически и минералогически разные массы — горные породы определяются тремя основными типами процессов:

1. *Осадочная (гипергенная) дифференциация*, сопровождающаяся переплавлением (а также ассимиляцией, палингенезисом и др.).

2. *Расслоение магмы* в жидком состоянии на два несмешивающихся расплава — *ликвация*,

3. *Кристаллизационная дифференциация магмы*.

Осадочная дифференциация дает наиболее резкое разделение материала, и в сочетании с переплавлением, ультраметаморфизмом и метасоматозом она может объяснить, по Т. Барту, происхождение многих изверженных пород. Роль этого типа процессов может быть понята с учетом вековой химической эволюции земной коры и круговорота материала в различных термодинамических зонах.

Расслоение магмы на две несмешивающиеся жидкости характерно для силикатных и сульфидных расплавов. По экспериментальным данным, расплавленные силикаты в основном имеют ионное строение со значительной степенью диссоциации ионов. Ведущие катионы Na^+ ,

K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , а также отдельные группы молекул (типа MgO , CaO) не занимают определенного положения в пространстве и обладают высокой подвижностью. Анионами служат кремнекислородные тетраэдры $(SiO_4)^{4-}$, подверженные полимеризации, $(AlO_4)^{5-}$ и в меньшем количестве ионы $(OH)^{1-}$ и S^{2-} .

Ввиду крайне ограниченного изоморфизма кислорода и серы сульфиды рудных металлов практически не растворяются в силикатных минералах. Растворимость сульфидов в силикатных расплавах несколько повышена, но все же существенно ограничена. Размеры атомов (ионов) серы слишком велики для вхождения ее в кремнекислородные тетраэдры кристаллических силикатов и силикатных расплавов. В то же время взаимная растворимость рудных окислов и рудных сульфидов практически не ограничена, хотя в твердых фазах их растворимость ничтожна.

Для понимания естественной ликвации имеют значение экспериментальные данные по изучению системы $FeO - FeS - SiO_2$, в которой отношение $Fe^{3+} : Fe^{2+}$ в разных фазах управляется равновесием с твердым и жидким металлическим железом, а также $FeO - FeS - Fe_2SiO_4$. Последняя система допускает совместное существование трех несмешивающихся жидкостей, для каждой из которых характерен свой тип химической связи: 1) полуметаллический расплав сульфидного железа; 2) ионно-ковалентный расплав силикатного железа; 3) ковалентно-ионный расплав кремнезема.

Если сульфидная жидкость отделилась до начала кристаллизации магмы, в ней происходит концентрация халькофильных элементов. Характерные халькофильные элементы, подобные меди, стремятся выделиться раньше, а менее халькофильные, например никель, несколько позже. Отношение $Ni : Cu$ зависит от порядка кристаллизации силикатной части системы по отношению к сульфидной части. У сульфидной жидкости, выделившейся из жидкой магмы, отношение $Ni : Cu$ выше, чем у сульфидной жидкости, образовавшейся на заключительных стадиях кристаллизации силикатов и магнетита. Это связано с тем, что никель изоморфно захватывается орто- и метасиликатами значительно в большей степени, чем медь. Это приводит к его обеднению в сульфидной фазе.

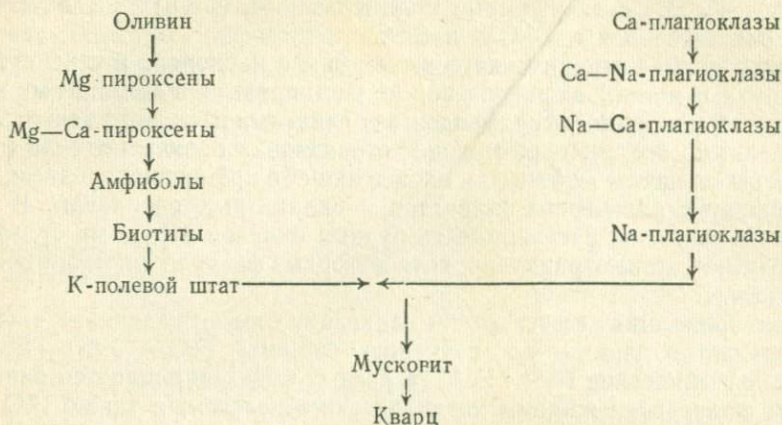
Сульфидная жидкость более тяжелая, чем силикатная, поэтому стремится к погружению в ультраосновных и основных магматических системах. В результате возникают сегрегации крупных месторождений в основном пирротинового состава.

Ликвация в пределах силикатных расплавов различного состава в общем ограничена, и роль ее в образовании изверженных горных пород остается неясной.

Основным мотивом кристаллизационной дифференциации магмы является процесс кристаллизации минералов в определенной последовательности и последующее их погружение в нижние горизонты магматического бассейна по закону Стокса.

Кристаллизационная дифференциация начинается с охлаждения магмы и ее стремления перейти к наиболее низкому термодинамическому потенциалу, что неизбежно приводит к возникновению твердых

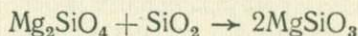
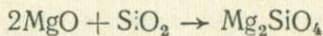
фаз — отдельных минералов. Общая последовательность выделения минералов выражается широкоизвестной реакционной схемой Н. Боуэна:



Каждый вышестоящий минерал схемы выделяется раньше нижестоящего, формирующегося за счет реакции первого с оставшимся расплавом.

Исходя из высоких значений температур плавления таких окислов, как MgO и CaO (соответственно 2800 и 2200° С), а также относительной близости атомной структуры жидких и твердых тел, Н. В. Белов (1963) делает вывод, что они должны выделяться в магме первыми в виде молекул и зародышей минералов — периклаза и извести¹. В дальнейшем они ведут себя независимо в разных ветвях боуэновской схемы и вырывают из жидкой магмы, по мере снижения температуры, все увеличивающиеся количества SiO₂ и Al₂O₃ в виде тетраэдров SiO₄ и AlO₄ и создают последовательные ступени реакционной схемы.

Магний образует прерывистый реакционный ряд оливины — пироксены — амфиболы — биотиты и впоследствии все более замещается железом:



Кальций образует правую ветвь — непрерывный реакционный ряд плагиоклазов $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \rightarrow \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$.

По мере выделения главных прородообразующих минералов происходит усложнение связи между кремнекислородными тетраэдрами — их полимеризация и прогрессивное уменьшение отношения атомов кислорода к кремнию (от Si : 4O до Si : 2O).

¹ Следует отметить, что в таких высокотемпературных системах, как атмосфера Солнца, наблюдаются молекулы MgO. Отсюда можно считать, что в земных магмах магний присутствует преимущественно в виде молекул MgO и в меньшей степени в виде ионов Mg²⁺.

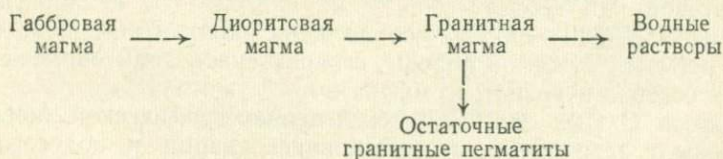
После выпадения минералов с изолированными тетраэдрами (SiO_4)⁴⁻ выпадают минералы, в которых тетраэдры связаны в цепочки (пироксены) и пояса (амфиболы), затем пластинчатые силикаты (слюда и др.). К концу процесса тетраэдры равномерно заполняют объем, образуя «вязанные» структуры (полевые шпаты, кварц). Таким образом, усложнение структуры идет в следующей последовательности:



Судьба других химических элементов в процессе кристаллизационной дифференциации определяется их ионными радиусами и свойствами образовывать определенные типы химических связей с другими элементами. Значение ионных радиусов в этом процессе установлено В. Гольдшмидтом и А. Ферсманом. Природа химической связи в процессе распределения элементов среди главных породообразующих минералов в процессе их кристаллизации была впервые изучена А. Рингвудом (1955). В процессе кристаллизации минералов элементы (преимущественно катионы) входят в их состав согласно законам изоморфизма либо, если их кристаллохимические параметры (размер атомов, тип связи, координационное число в данной структуре) оказывается несовместимыми с минералами, остаются в остаточном расплаве, обогащая его.

После первичной, или главной, кристаллизации расплав неизбежно обогащается летучими компонентами H_2O , CO_2 , F, Cl, I, B и др., которые обладают высокой подвижностью и образуют летучие молекулярные соединения с другими элементами, в том числе и с тяжелыми металлами. На определенных стадиях эволюции магматического очага происходит отделение летучей фазы от труднолетучего расплава. С ним связано образование так называемых пневматолитовых, затем гидротермальных месторождений. Вблизи земной поверхности эти процессы проявляются наиболее ярко в виде вулканических извержений и в общем представляют собой процесс дегазации глубинной магмы.

Принимая базальтовую магму в качестве первичной и отводя основную роль кристаллизационной дифференциации, мы можем вывести следующую последовательность магматической эволюции:



Следуя В. Гольдшмидту и А. Ферсману, можно выделить три этапа эволюции: протокристаллизацию (первичную), мезокристаллизацию (главную) и телокристаллизацию (остаточную).

В процессе протокристаллизации выделяются рудные минералы — магнетит, ильменит, хромит, апатит, затем основные породообразующие минералы — ортосиликаты магния и железа. Образуются ультра-

основные изверженные породы и частично основные. Происходит концентрация ряда химических элементов, которые, согласно А. Е. Ферсману, можно разделить на две группы: 1) ведущие элементы — Mg, Si, O, Ti, Fe, Ni, Cr, 2) главные элементы — V, Mn, Co, Pt, Ru, Rh, Pd, Os, Ir.

В процессе протокристаллизации накапливаются элементы группы железа, для которых характерны высокая тугоплавкость и соответственно низкая летучесть. Cr выделяется в форме хромита, Ni при недостатке серы изоморфно захватывается железистомагнезиальными силикатами, металлы платиновой группы выделяются в самородном виде. В присутствии серы и мышьяка платина образует сперрилит ($PtAs_2$), а Ni входит в состав сульфидной фазы.

При главной кристаллизации выделяются наиболее распространенные силикаты — плагиоклазы, слюды, амфиболы и K-полевые шпаты. Широко развиты явления пертитизации (взаимное прорастание K- и Na-полевых шпатов). Развиваются также процессы изоморфных замещений в породообразующих минералах. Среди акцессорных минералов чаще появляются циркон, апатит, турмалин, гематит.

В процессе остаточной кристаллизации формируются магмы, обогащенные летучими компонентами и многими редкими элементами. При их остывании образуются крупнокристаллические породы, иногда сильно минерализованные, которые называются пегматитами. Наиболее распространены гранитные пегматиты. Согласно А. Е. Ферсману, «гранитным пегматитом мы называем жильное тело, в своей основе связанное с магматическим гранитным остатком, главная часть кристаллизации которого лежит в пределах $700-350^\circ$ и которое характеризуется значительной величиной кристаллических индивидуумов, большей или меньшей одновременностью кристаллизации, повышенным содержанием некоторых определенных летучих и подвижных компонентов, а также накоплением рассеянных элементов остаточного расплава».

В минерализованных пегматитах мы наблюдаем наиболее крупные минералы, вообще известные в природе: берилл (до 18 т), сподумен (длиной до 14 м), биотит (поверхностью до 7 м^2), микроклин и ортоклаз (до 100 т), кварц (до 14 т), циркон (до 6 кг).

А. Е. Ферсман разделил процесс формирования пегматитов на десять этапов или геофаз.

Геофаза В ($800-700^\circ\text{C}$) — образование контактных зон, отделяющих пегматит от самой породы, с характерной аплитовидной структурой; содержит гранат и магнетит.

Геофаза С ($700-600^\circ\text{C}$) — образование графической (пегматитовой) зоны с закономерным прорастанием кварца и полевого шпата (письменный гранит).

Геофаза D — E ($600-500^\circ\text{C}$) — образование породы с пегматоидными структурами с характерными минералами пегматитовых жил; содержит шерл, мусковит, берилл, топаз, дымчатый кварц, полевой шпат и др.

Геофаза F—G ($500-400^\circ\text{C}$) — надкритические (флюидно-гидротермальные) условия. Образуются пневматолитовые минералы — зе-

ленные слюды, альбит, литиевые соединения, рубеллит и др. с характерным замещением ранее образованных минералов.

Геофаза H—I—K (400—50°C) — продукты геофазы образуются с участием гидротермальных процессов. Характерны вначале зеленые слюдки (жильбертит, кукеит), потом сульфиды, под конец карбонаты и цеолиты.

Геофаза L (50°—0) — гипергенная. Образуются глинистые продукты, вторичный кальцит, халцедон, вторичный кварц и др.

В пегматитах встречаются такие редкие минералы, как силикаты редких земель, тантала и ниобия. В отдельных пегматитах число минеральных видов может быть более 20.

Распространенность ряда элементов в пегматитах отличается большими контрастами. С одной стороны, в них накапливаются элементы легкие, начала периодической системы, с другой стороны, тяжелые, находящиеся в конце таблицы. По А. Ферсману, все элементы гранитных пегматитов условно можно разделить на пять групп:

1. Ведущие элементы: H, Li, Be, O, Si, Al, Na, K, Rb, Cs, TR.
2. Главные элементы: B, F, Sc, P, Sn.
3. Нормальные элементы: He, Cl, Ca, Ti, Mn, Ga, Ge, Y, Zr, Nb, Hf, Ta, W, Re, Au, Tl, Pb, Bi, Th, U, Ra.
4. Случайные элементы: N, C, Mg, S, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Sr, Sb, Ba.
5. Запрещенные элементы: Ne, Co, Ni, As, Se, Br, Kr, Ru, Rh, Pd, In, Os, Ir, Pt, Hg, Xe.

В свете изложенного представляется, что пегматиты — продукты застывания остаточного расплава, обогащенного редкими (преимущественно литофильными) элементами и летучими компонентами. Однако существуют и другие пути формирования пегматитов. Согласно А. Н. Заварицкому, пегматитовые тела получаются в *результате перекристаллизации* участков материнских пород (гранитов, аплитов, сиенитов, габбро) под воздействием газового раствора, отделившегося на определенной стадии развития от глубинной магмы. Процесс этот совершается при высоком внешнем давлении, затрудняющем удаление газового раствора из тела будущего пегматита, т. е. на значительной глубине и в замкнутой системе. Такой путь образования пегматитов очень часто хорошо объясняет факт минералогического сходства вмещающей магматической породы и пегматита, который отличается от нее лишь более крупнозернистой структурой минерала. Однако гипотеза А. Н. Заварицкого совершенно не объясняет те случаи, когда вмещающие породы и пегматиты имеют разный минеральный состав, а также богатую редкоземельную минерализацию гранитных и щелочных пегматитов.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Гидротермальные процессы связаны с химическим растворением, переносом и отложением веществ горячими подземными водами. Гидротермальные растворы могут формироваться в результате различных процессов в пределах земной коры. Но количественное участие различных источников подземных вод пока не может быть достоверно

установлено. Можно лишь отметить следующие источники водных растворов:

1. Магматические воды, которые возникают в процессе кристаллизации магмы. Они могут быть ювенильными из мантии и регенерированными из переплавленных пород.

2. Метаморфические воды, образующиеся при реакциях между минералами..

3. Захороненные воды из поровых растворов осадочных горных пород.

4. Метеорные, или вадозные, воды поверхностного происхождения, нагреваемые на глубине в вулканических районах.

Вода является составной частью магмы и находится в ней в виде молекул H_2O , диссоциированных ионов H^+ , $(OH)^-$, каким-то образом

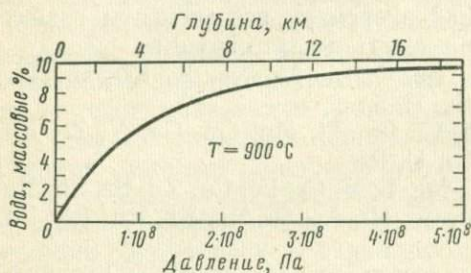


Рис. 46. Растворимость воды в силикатных расплавах (по Горансону, 1937)

связанных с другими компонентами магмы. С увеличением давления растворимость воды в силикатных расплавах повышается и может достигнуть 9% по массе в гранитных расплавах при давлении $4 \cdot 10^8$ Па и температуре $1000^\circ C$. Обычно магмы в зависимости от состава при умеренном давлении способны растворять до 8% (массовых) воды. Для удержания в растворе 10% воды необходимы очень высокие давления

(см. график Р. Горансона для $900^\circ C$, рис. 46). Ограниченная растворимость воды в силикатных расплавах объясняется, по Г. Сми-ту, тем, что связи $Si-O-Si$ и $Si-O-Al$ превращаются в связи $Si-O-N-O-Si$ и $Si-O-N-Al$. Очевидно, что атомная структура, возникающая при растворении воды, существенно отличается от структуры жидкой воды. Вода значительно снижает вязкость силикатного расплава.

В. А. Николаев (1955) выделяет три способа образования магматогенных растворов:

1. Гидротермальные растворы образуются в результате миграции газовой фазы во вмещающие породы при сравнительно высоких температурах магматической дестилляции. Газовая фаза в виде надкритического раствора (свыше $374^\circ C$) испытывает часто существенные изменения в химическом составе при взаимодействии с вмещающими породами. Постепенно охлаждаясь, она непрерывно переходит в состояние сжатого гидротермального раствора. Если внешнее давление падает, газовая фаза конденсируется в жидкую фазу переменного состава. При этом имеет место равновесие жидкой фазы с трудно конденсирующимися составными частями газовой фазы, например CO_2 , H_2 , O_2 .

2. Гидротермальные растворы могут образоваться в результате охлаждения газовой фазы, остающейся после кристаллизации магмати-

ческого расплава. Такие растворы могут оставаться как в пределах интрузивной массы, в порах, пустотах и трещинах образовавшейся магматической породы, так и мигрировать во вмещающие породы.

3. Гидротермальные растворы могут возникать как жидкий существенно водный *остаточный* раствор из кристаллизующегося расплава на значительно более поздних этапах, чем собственно магматическая дистилляция.

Относительно состава первичного гидротермального раствора у нас нет прямых данных. Можно лишь предполагать, что это главным образом сильно минерализованный природный раствор. Анализ жидких включений в минералах гидротермальных жил показывает, что общая минерализация («соленость») растворов находится в пределах 5—20%, а иногда достигает 50%. Последнее связано с присутствием хлоридов, карбонатов, боратов Na, Ca, K, Mg и др. Сильно варьирует концентрация CO_2 .

Некоторые сведения о составе термальных растворов мы можем получить из анализов вод горячих источников и подземных вод. Термальные воды вулканических районов имеют в основном кислый характер. В них отмечается наличие HCl и растворенных хлоридов.

Горячая вода растворяет многие вещества магмы и в первую очередь наиболее важный ее компонент — кремнезем. Растворимость кремнезема в горячей воде и в газовой фазе была изучена Г. Кеннеди, Н. Хитаровым и др.

На рис. 47 показана диаграмма Кеннеди, иллюстрирующая растворимость кварца. Ее можно использовать для основного качественного вывода о растворимости кремнезема. Очевидно, что с увеличением давления растворимость кремнезема сильно возрастает (первоначальная растворимость характеризуется лишь сотыми и немногими десятыми долями процента). Можно допустить, что при 600°C и давления $2\text{—}3 \cdot 10^8$ Па растворимость SiO_2 в надкритической фазе воды увеличивается в несколько раз по сравнению с наибольшими величинами, указанными на рис. 47.

Наиболее распространенными и характерными элементами гидротермальных жил являются халькофильные элементы, а наиболее типичными рудными минералами — сульфиды, растворимость которых в любых водных природных растворах ничтожна. Поэтому естественно

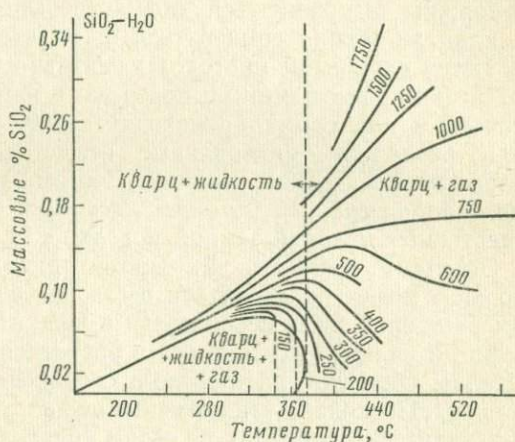


Рис. 47. Растворимость SiO_2 в воде

допустить, что указанные элементы в термальных растворах мигрируют в форме растворимых соединений. Согласно существующим представлениям, перенос вещества в гидротермальных растворах происходит: 1) в виде истинных ионно-дисперсных растворов и 2) в коллоидном состоянии — в виде зелей с последующим выпадением в виде гелей.

Однако перенос в коллоидном состоянии происходит в ограниченных количествах и имеет место преимущественно в конце гидротермальной стадии процесса. Перенос в коллоидном состоянии не может объяснить высокую проникающую способность термальных растворов (проникают через систему пор, где коллоидные частицы неизбежно должны задерживаться, отфильтровываться).

Едва ли можно сомневаться в том, что гидротермальные растворы являются сложными многокомпонентными системами. При их взаимодействии с вмещающими породами и изменении термодинамических условий в них самих происходят химические превращения, отлагаются различные минеральные вещества как труднорастворимые продукты химических реакций. Поэтому неизбежно происходит дифференциация гидротермальных растворов от места их зарождения до гипергенных условий земной поверхности.

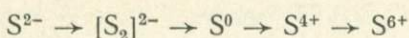
Опыты Г. Кеннеди, Ф. Сыромятникова, Н. Хитарова показали, что SiO_2 может переноситься в газовой фазе воды. Однако и в жидких растворах SiO_2 переносится в виде легко растворимых силикатов натрия и калия, находящихся в равновесии с другими соединениями. Металлы образуют растворимые соединения с Cl, F, B, в частности хлориды. Поскольку эти элементы не находят себе места для фиксации в магматических породах по своим кристаллохимическим параметрам, то, естественно, они попадают в повышенном количестве в термальные растворы, где взаимодействуют с рядом металлов. Об этом свидетельствуют факты многочисленных находок хлоридов тяжелых металлов (Pb, Cu, Fe) как продуктов фумарольной деятельности в вулканических районах.

Борная кислота может давать сложные соединения с SiO_2 , WO_3 , SnO_2 . Это позволяет допустить перенос металлов в форме борнокислых соединений. Возможно, что этим объясняется парагенезис кварца, касситерита и турмалина в некоторых рудных месторождениях. Во всяком случае для нас сейчас представляется несомненным, что гидротермальные растворы во многих случаях оказываются существенно обогащенными растворимыми соединениями хлора.

Гидротермальные растворы содержат также растворенные газы — H_2S , CO_2 , HCl , HF .

Главными осадителями металлов из гидротермальных растворов являются ионы S^{2-} , O^{2-} , а затем CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , поэтому на последовательность выделения минералов сильное влияние оказывает режим серы, углекислоты и кислорода в термальных растворах. Эта зависимость хорошо была показана А. Г. Бетехтиным (1955).

Сера встречается в различных валентностях в виде разных ионов в зависимости от окислительно-восстановительной обстановки среды. В порядке возрастания степени окисления ионов серы мы имеем ряд



Железо с ионом S^{2-} обычно образует пирротин, с $[S_2]^{2-}$ — пирит. S^0 — встречается в самородной сере. Ион S^{4+} обычно редок, а S^{6+} быстро окисляется и превращается в сульфатный ион.

По А. Г. Бетехтину, в образовании сульфидов гидротермального генезиса принимает участие не H_2S как таковой, а продукт его электролитической диссоциации в виде анионов S^{2-} и $[S_2]^{2-}$. Оптимальные условия для отложения сульфидов создаются в относительно охлажденных термальных растворах, поэтому массовое скопление сульфидов наблюдается в месторождениях, относимых к средне- и низкотемпературным типам. Это связано с тем, что образование иона S^{2-} как главного осадителя происходит при растущей электролитической диссоциации H_2S , что возможно при известном пределе охлаждения гидротермальных растворов. Поскольку на режим серы влияют и другие факторы, то могут быть и отклонения от этой направленной тенденции. В частности, эти отклонения могут быть связаны с присутствием кислорода. В сильно окислительной обстановке ионы S^{2-} и $[S_2]^{2-}$ превращаются в катионы и тем самым создают ограничения для образования сульфидов на данном этапе минерализации.

На ранних стадиях гидротермального процесса CO_2 не принимает активного участия в химических реакциях минералообразования, но впоследствии роль ее становится значительной. Химическое взаимодействие CO_2 с H_2O увеличивается с понижением температуры термального раствора. В растворе возникает сложная система карбонатного равновесия. Как отмечает А. Г. Бетехтин, при термальных процессах по мере насыщения растворов углекислотой и параллельного увеличения концентрации ионов CO_3 силикаты и гидросиликаты разлагаются. Новообразования обогащаются кремнекислотой вплоть до выделения кварца с одновременным образованием устойчивых карбонатов.

Гидротермальные растворы, связанные с интрузиями, возникают на глубинах менее 12 км, что соответствует давлению $3 \cdot 10^8$ Па. По мере продвижения в верхние горизонты происходит понижение температуры и давления. По существу, гидротермальный процесс развивается в интервале температур 400—50° С. Поэтому гидротермальные месторождения можно подразделить, согласно В. Линдгрону, на гипотермальные (высокотемпературные), мезотермальные (среднетемпературные) и эпитеермальные (низкотемпературные). Нужно подчеркнуть относительность такого деления, однако в наиболее типичных случаях выпадение минералов из термальных растворов следует в основном последовательному падению температур и давлений. Типичные ассоциации минералов, формирующихся при разных термальных условиях, представлены в табл. 71. Следует отметить, что эту таблицу нельзя рассматривать как жесткую схему, а лишь как общую тенденцию минералообразования в гидротермальном процессе.

По современным представлениям, гидротермальные растворы, связанные с гранитоидами, во время своего возникновения, вероятно, были слабощелочными. Вблизи поверхности сульфидоносные раство-

ры при окислении могли приобретать кислую реакцию среды в связи с появлением сильного аниона SO_4^{2-} . Однако большинство реакций гидротермального процесса минералообразования протекает в условиях слабощелочной и нейтральной среды.

Таблица 71

Главные минералы рудных жил, формирующиеся в разных температурных зонах (температура и давление падают от гипотермальных к эпитермальным)

Гипотермальные	Мезотермальные	Эпитермальные
<i>Рудные минералы</i>		
Вольфрамит $(Fe, Mn)WO_4$ Касситерит SnO_2 (Гематит Fe_2O_3) Магнетит Fe_3O_4 Арсенопирит $FeAsS$ Халькопирит $CuFeS_2$ Золото Au Молибденит MoS_2 Пирротин Fe_{1-x} (Висмут Bi) (Галенит PbS) (Сфалерит ZnS)	Халькопирит $CuFeS_2$ Борнит Cu_4FeS_4 Тетраэдрит $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ Энаргит Cu_3AsS_4 Пирит FeS_2 Галенит PbS Сфалерит ZnS Золото Au Арсенопирит $FeAsS$ (Аргентит Ag_2S)	Аргентит Ag_2S Серебро Ag Прустит Ag_3AsS_3 Пираргирит Ag_3SbS_3 Пирит FeS_2 Марказит FeS_2 Золото Au Кинноварь HgS Стибнит Sb_2S_3 (Галенит PbS) (Сфалерит ZnS) (Халькопирит $CuFeS_2$)
<i>Жильные минералы</i>		
Кварц Турмалин Гранат Топаз Слюда Апатит	Кварц Карбонаты Барит	Кварц Адуляр Халцедон Опал Флюорит Алунит Кальцит

Для гидротермальных жил характерны концентрации таких химических элементов: S, Fe, Cu, Zn, As, Sb, Se, Ag, Sn, Pb, Co, Ni, Mo, Cd, Te, W, Au, Hg, Bi, U, F, H. Большинство из них относится к халькофильным и образующим ионы с 18-электронной конфигурацией внешней оболочки. Они дают преимущественно сульфиды. Литофильные элементы образуют кислородные соединения (Sn, W, U). Железо образует как окислы, так и сульфиды в зависимости от режима кислорода и серы. Потенциалы ионизации халькофильных элементов значительно более высокие, чем у элементов литофильных (оксифильных), поэтому ряд халькофильных элементов осаждается в гидротермальном процессе в свободном самородном состоянии. Особенно это характерно для Au, Ag, Hg, отчасти Cu, Bi, Pb.

Связь гидротермальных месторождений с интрузиями может быть как генетической, так и парагенетической. С помощью данных по изотопному составу свинца (соотношений ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) в рудных жилах и породах сейчас удается установить в общем довольно разнообразные связи оруденений с интрузиями и выяснить ряд

этапов переотложения свинца в металлогенических эпохах разного геологического возраста.

Остаточные растворы на заключительных этапах магматической эволюции могут давать как пегматиты, так и гидротермальные жилы. Сейчас едва ли можно рассматривать пегматиты просто как промежуточные образования между интрузиями и гидротермальными месторождениями. По-видимому, развитие основных постмагматических процессов зависит от соотношений интрузий с вмещающими породами. Нам представляется весьма вероятной идея В. А. Николаева о том, что пегматиты вообще характеризуют относительно замкнутые магматические системы и не встречаются в условиях относительно открытых систем. В противоположность этому гидротермальные жилы более характерны для относительно открытых систем, в которых отделение газовых и жидких дериватов в окружающую среду происходит без существенных затруднений.

Литература

- Барт Т. Теоретическая петрология. М., ИЛ, 1956.
- Барт Т. Соотношение натрия в изверженных и осадочных породах. — В сб. «Проблемы геохимии» (к 70-летию А. П. Виноградова). М., «Наука», 1965.
- Бетехтин А. Г., Вольфсон Ф. И., Заварицкий А. Н., Левицкий О. Д., Николаев В. А. Основные проблемы в учении о рудных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1955.
- Виноградов А. П. О происхождении вещества земной коры. «Геохимия», 1961, № 1.
- Войткевич Г. В. Изотопный состав свинца и проблема первичной магмы. Изв. АН СССР, серия геолог., 1955, № 4.
- Заварицкий А. Н. Введение в петрохимию. М., Изд-во АН СССР, 1944.
- Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., «Мир», 1970.
- Петров В. Магма и ее происхождение. М., «Недра», 1972.
- Смит Г. Физическая геохимия. М., «Недра», 1968.
- Хитаров Н. И. Вопросы петрогенезиса в свете экспериментальных данных. «Геохимия», 1958, № 6.
- Ферсман А. Е. Пегматиты. Избр. труды, т. VI. М., Изд-во АН СССР, 1954.

Глава X

ГИПЕРГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГИПЕРГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

Гипергенез объединяет целую группу процессов, протекающих в самых верхних горизонтах твердого тела Земли, на границе литосферы, гидросферы и атмосферы. Они охватывают то пространство верхних оболочек нашей планеты, которое входит в биосферу. В земной коре зона проявления гипергенных процессов простирается до зоны метаморфизма. Основные источники энергии гипергенных процессов — энергия Солнца и гравитационная энергия положения. Основные процессы — процессы изменения изверженных, метамор-

фических и осадочных горных пород. Они чрезвычайно разнообразны и порой проявляются исключительно интенсивно под воздействием воды и растворенных в ней веществ. В зоне гипергенеза большую роль играют свободный кислород, коллоидное состояние вещества и деятельность живых организмов. Здесь создаются благоприятные условия для концентрации многих химических элементов, значительно более широкие по своему разнообразию, чем это имеет место в зоне глубинных (гипогенных) геохимических процессов, возникают крупнейшие промышленные месторождения железа, марганца, алюминия и других металлов. Для этой зоны характерно большое разнообразие месторождений нерудного сырья, здесь встречаются все без исключения

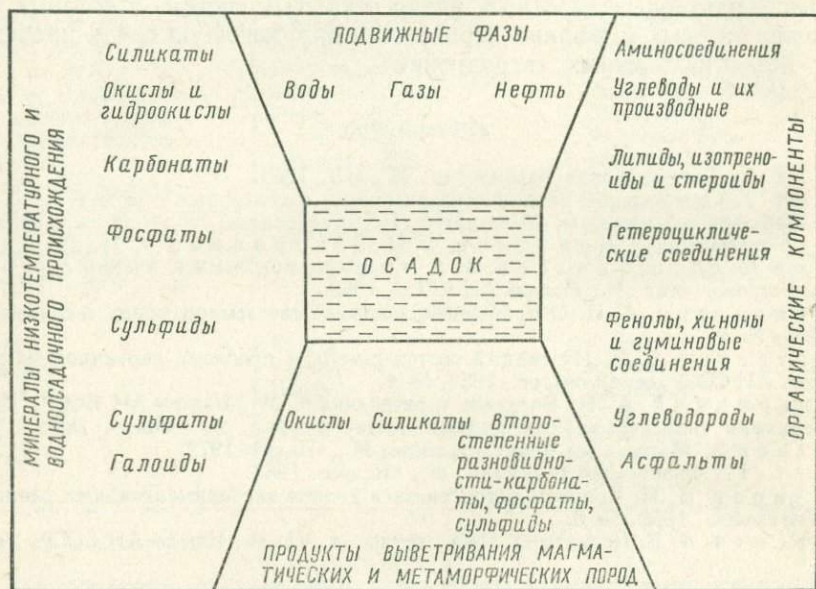


Рис. 48. Основные неорганические и органические вещества, возникающие в гипергенной зоне в осадках и осадочных породах (по Э. Дегенсу, 1967)

горючие полезные ископаемые. В конце концов все разнообразие осадочных пород — их фаций и формаций возникает в зоне гипергенеза. В зоне гипергенеза в первую очередь происходит коренное перераспределение главных строителей земной коры — восьми ведущих химических элементов (O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K), способствующее образованию новых минеральных ассоциаций. Все способы миграции химических элементов при гипергенезе можно разделить на три основных:

1. Химический перенос, приводящий в конце концов к образованию химических осадков типа эвпоритовых и др.

2. Механический перенос, с которым связано формирование терригенных кластических отложений в виде галечников, гравия, песков, россыпей и др.

3. Биогенный перенос, связанный с деятельностью живых организмов, приводящий в конце концов к образованию органических компонентов в осадочных породах, а впоследствии всех горючих полезных ископаемых.

Основные неорганические и органические (биогенные) вещества, возникающие в гипергенной зоне в осадках и осадочных породах, представлены на рис. 48. В реальной обстановке биосферы все способы миграции элементов теснейшим образом переплетаются и в ходе геологической истории Земли предопределяют необратимый характер векового осадкообразования.

Основные черты миграции главных химических элементов земной коры в условиях гипергенеза, по В. М. Гольдшмиду, описаны в табл. 72.

В основу классификации гипергенной миграции элементов А. И. Перельман (1961) положил формы движения материи, с которыми связана миграция атомов. Выделяются три основных типа миграции:

1. Биогенная миграция.
2. Физическая и химическая миграция: а) водная, б) воздушная.
3. Механическая миграция: а) водная, б) воздушная, в) гравитационная.

Таблица 72

Схема классификации миграции главных элементов литосферы в гипергенных процессах

Способ миграции	Природные образования	Ведущий элемент
1. Элемент не участвует или почти не участвует в явлениях химического переноса—остающиеся на месте (резюваты)	Элювиальные отложения, россыпи и другие продукты, могущие быть перенесенными только механически	Si
2. Концентрация элементов гидролиза (гидролизаты). Выпадение элементов в результате недостаточной кислотности растворов	Образование глинистых минералов, и в частности бокситов	Al
3. Концентрация элемента в результате окисления (оксидаты) $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ (не гидролизуется) (гидролизуются)	Отложение бурых железняков и марганцевых руд (пирролизит и вад)	Fe Mn
4. Осаждение элементов в виде углекислых солей (карбонатным ионом, группа карбонатов)	Отложение известняков, доломитов и магнезитов (также олигонитов)	Ca Mg
5. Концентрация элементов путем испарения содержащих их растворов (эвапориты)	Испарение водных растворов в замкнутых водоемах, образование соляных месторождений	Na Mg K

Гипергенные процессы протекают в сложной обстановке и определяются целым рядом факторов. Для лучшего понимания гипергенеза в целом его можно разделить на отдельные процессы, которые, по А. Е. Ферсману, классифицируются следующим образом:

1. *Собственно гипергенез* — охватывает изменение первичнокристаллических горных пород. В этом случае гипергенез выступает как синоним понятия «выветривание горных пород».

2. *Педогенез* — образование почвы на поверхности материков. При взаимодействии химических, физических и биологических процессов и в зависимости от климата на поверхности любой породы образуется особое тело — почва, которая является объектом изучения почвоведения. Почвоведение как наука возникло в России благодаря работам В. В. Докучаева, который первый стал рассматривать почву как особое естественноисторическое тело.

3. *Сингенез* — процесс накопления осадков на дне природных водоемов. Происходит на границе литосферы и гидросферы.

4. *Диagenез* — сочетание процессов, приводящих к изменению осадков после их выпадения. В более широком смысле следует понимать как *эпигенез*, включающий все процессы геохимического перераспределения вещества после отложения породы. Еще более широкое толкование термину «эпигенез» дает А. И. Перельман, который подразумевает под ним все вторичные процессы, происходящие после образования породы.

5. *Катагенез* можно рассматривать как разновидность эпигенеза. Представляет собой совокупность процессов, происходящих на границе разного рода минеральных комплексов пород, обмен между разного рода твердыми системами.

6. *Галогенез* — процесс химического осаждения солей из природных водоемов — растворов и рассолов в обстановке прогрессивного испарения.

7. *Гидрогенез* — геохимический процесс, ведущий к проникновению воды в литосферу и вымыванию горных пород. В результате образуются карстовые пустоты, проявляется суффозия и др.

8. *Механогенез* — образование минеральных скоплений в результате механического обогащения, россыпей.

9. *Биогенез* — ряд геохимических процессов, обусловленных деятельностью живого вещества и его захоронением после гибели. С биогенезом связано образование огромных количеств органогенных горных пород и каустобиолитов.

10. *Техногенез* — сочетание геохимических процессов, вызванных технической (промышленной) деятельностью человека.

Все перечисленные процессы гипергенеза имеют разное значение в миграции элементов. В современную эпоху технической революции все большее значение приобретает техногенез.

ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Все продукты глубинных геологических процессов, изверженные и метаморфические породы, а также более редкие минеральные ассоциации, связанные с ними, оказавшиеся на дневной поверхности,

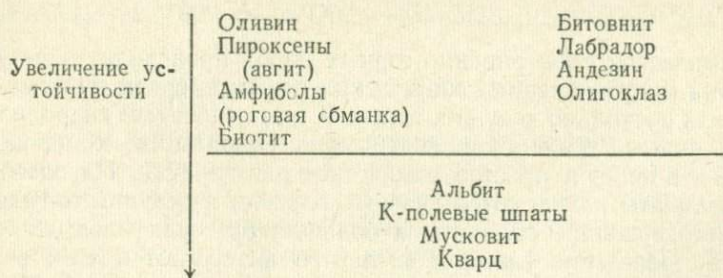
начинают приспособляться к новой физико-химической обстановке. В зависимости от того, какому агенту принадлежит ведущая роль в разрушении горных пород в зоне гипергенеза, различают три типа выветривания: 1) физическое, 2) химическое и 3) биологическое. В реальной обстановке ландшафтных зон поверхности суши мы в большинстве случаев встречаем сочетание отмеченных выше типов выветривания. В то же время на поверхности материков отчетливо выражена зональность процессов выветривания. В нивальном и аридном климатах решающее значение имеет физическое выветривание, в гумидном — химическое в сочетании с биологическим.

В настоящее время имеется несколько определений понятия выветривания. Наиболее простое из них гласит, что выветривание есть разрушение горных пород. Однако такое определение явно недостаточно, так как оно не отражает другую сторону выветривания — перенос многих свежих обломков горных пород в пониженные части рельефа.

В настоящее время под выветриванием следует понимать процесс приспособления глубинных минералов и горных пород к условиям биосферы.

Выветривание тесно связано с другими гипергенными процессами и выступает как необходимая предпосылка для перемещения материала на поверхности Земли в виде механической, коллоидной и химической миграции обломков свежих пород, растворов и других форм гипергенной деятельности.

Химическое выветривание в целом — неразрывный и непрерывный процесс в биосфере Земли, связанный с значительной перестройкой материала первичных изверженных и метаморфических горных пород. Естественно, что при химическом выветривании происходит разложение многих порообразующих минералов и образование новых минеральных ассоциаций коры выветривания. Устойчивость минералов относительно химического выветривания в общем подчиняется вполне определенным закономерностям. Как удачно отметил С. Голдич в 1938 г., степень устойчивости обычных порообразующих минералов относительно выветривания совпадает с последовательностью кристаллизации минералов по Розенбушу — Боэну, а именно:



По устойчивости к химическому выветриванию в условиях гумидной зоны минералы можно разделить на 4 группы (по А. Кухаренко

и Г. Мильнеру): весьма устойчивые, устойчивые, малоустойчивые и неустойчивые (табл. 73).

Таблица 73

Относительная устойчивость минералов при химическом выветривании

Весьма устойчивые	Устойчивые	Малоустойчивые	Неустойчивые
Кварц	Мусковит Ортоклаз Микроклин Кислые плагиоклазы	Амфиболы Пироксены Диоксид Геденбергит	Основные плагиоклазы Фельдшпатыды Щелочные амфиболы Биотит Авгит Оливин Глаукоцит Кальцит Доломит Гипс
Хром—шпинелиды Топаз Турмалин Брукит Анастаз Лейкоксен Рутил	Альмандин Гематит Магнетит Титаномагнетит Колумбит — танталит Сфен Силлиманит	Вольфрамит Шеелит Апатит Гроссуляр Ортит Актинолит Цоизит	Пирротин Сфалерит Халькопирит Арсенопирит Кинноварь Пирит
Шпинель Платина Осмистый иридий Золото Циркон Иридий Корунд Алмаз	Дистен Барит Торианит Перовскит Ксенотим Монацит Касситерит Андалузит Гранаты	Эпидот Хлоритонд Ставролит	

Химическое выветривание горных пород происходит в результате действия многочисленных химических реакций, среди которых можно выделить несколько ведущих типов. К ним относятся: гидролиз, окисление, ионный обмен, карбонатизация, гидратация, комплексообразование, диализ и простое химическое растворение. Породообразующие силикаты разлагаются главным образом в результате гидролиза. Железосодержащие силикаты и большинство сульфидов легко окисляются. Поведение главных элементов литосферы в этих реакциях может быть проиллюстрировано табл. 74, составленной У. Келлером (1957).

Данные табл. 74 в основном отражают поведение элементов при выветривании в условиях гумидного умеренного климата. Слово

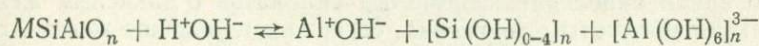
«растворимый» следует понимать относительно, как низкую растворимость в грунтовых водах.

Таблица 74

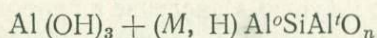
Химические реакции при выветривании

Элемент	Реакция	Продукт	Растворимость
Fe	Окисление	Гематит Fe ₂ O ₃	Нерастворим
Fe	Окисление с гидратацией	Лимонит	»
Fe	Редкое растворение в углекислоте	Ионы Fe ²⁺	Растворимы
Ca	Растворение в углекислоте	Ионы Ca ²⁺	»
Mg	То же	Ионы Mg ²⁺	»
Na	Гидролиз или карбонатизация	Ионы Na ⁺	»
K	Гидролиз или карбонатизация, иногда связывается или выносятся в небольших количествах	Адсорбция глиной	Нерастворима
SiAlO _n	Гидролиз	Глинистые минералы Гидратированный кремнезем	Нерастворимы Растворим
SiO ₂	Слабое растворение	Кварц и халцедон	Ограниченно растворимы

Гидролиз. Среди многочисленных химических реакций зоны выветривания первое место принадлежит *гидролизу*. Гидролиз — это реакция между H⁺, OH⁻, ионами воды и ионами (элементами) минералов и пород. Наиболее типичны реакции гидролиза для силикатных минералов и, в частности, для полевых шпатов. Реакция гидролиза силикатов может быть представлена в следующем виде:



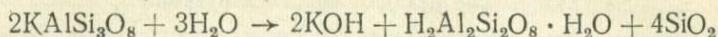
или



где *n* относится к неопределенным атомным отношениям, *o* — к октаэдрической координации, *t* — к тетраэдрической координации, *M* означает металлические катионы; Al изоморфен с Si, помещен в формулах между Si и O. Комплекс [Si(OH)_{o-4}]_n относится к более или менее полимеризованным группам кремнезема, в которых координация Si относительно гидроксил-ионов колеблется от 0 до 4 в зависимости от степени полимеризации.

Последний член правой части реакции (M, H)Al^oSiAl^tO_n может быть представлен глинистым минералом, цеолитом и обломками первичных силикатов.

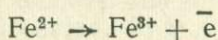
Под гидролитическим действием воды, которое часто сопровождается действием углекислоты, силикаты медленно растворяются. При гидролизе полевых шпатов происходит образование каолинита, например:



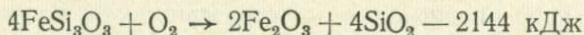
В этой реакции решающая роль принадлежит иону водорода H^+ , который вытесняет металл (калий, натрий, кальций) из алюмосиликатов и разрушает их кристаллическую структуру. Процесс каолинизации происходит в широких масштабах и часто сопровождается действием корней растений, которые заряжены отрицательно и поэтому дополнительно окружены ионами водорода. Освобождающиеся при выветривании ионы калия поглощаются корнями растений. Для обеспечения процесса гидролиза необходима интенсивная циркуляция воды, которая выносит растворимые части продуктов выветривания.

В целом гидролиз имеет большое значение в геохимических процессах гипергенеза. При гидролизе ионы OH^- вместе с катионами металлов поступают в Мировой океан и определяют увеличение его щелочности, а ионы H^+ , связываясь с алюмосиликатными анионами, образуют глинистые минералы, которые могут рассматриваться как труднорастворимые и слабые кислоты. Таким образом, в общем итоге поверхность суши становится *кислотной* частью реакций гидролиза, а Мировой океан — *щелочной*.

Окисление. Это процесс соединения веществ земной коры с кислородом. Окисление происходит тогда, когда минерал или один из его составляющих атомов теряет электрон, отдавая его кислороду. Реакции окисления протекают преимущественно в водной среде, в которой растворен свободный кислород. Элементы с переменной валентностью при окислении переходят в состояние более высокой валентности. Это имеет место, например, при окислении типичного элемента литосферы железа:



Во время окисления железистых силикатов с закисным железом возникают продукты разложения, содержащие окисное железо, обычно обводненное. Зеленоватая и черная окраска первичных силикатов меняется на красную и бурую. Окисление в природных условиях представляет собой экзотермическую реакцию и сопровождается значительным выделением тепла. Например:

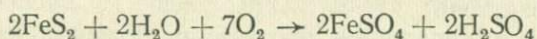


Поскольку энергия окисления железа довольно велика, оно весьма чувствительно к процессам окисления. Когда железо, связывающее кремнекислородные тетраэдры в силикатных структурах, соединяясь с кислородом, образует окись, структура силикатных минералов распадается. Этим определяется то обстоятельство, что первичные железистые силикаты изверженных пород одними из первых подвергаются выветриванию.

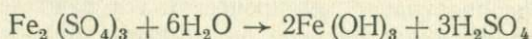
Из всех минералов наиболее легко окисляются и превращаются в сульфаты сульфиды. Этот процесс иногда называют *витролизацией*. Сульфиды железа (пирротин, пирит, марказит) при окислении переходят в его сульфаты, галенит (PbS) в англезит (PbSO₄) и т. д. В этом случае окисление связано с гидратацией и гидролизом. Интенсивное окисление сульфидов железа в каменноугольных залежах или колчеданных месторождениях вызывает подземные пожары.

Окисляются также органические вещества, в которых углерод легко переходит в CO₂. Органическое вещество часто рассеяно в горных породах — известняках, мергелях и глинах. Оно придает этим породам темно-серую или темно-бурую окраску. При окислении органических веществ породы приобретают светлые тона.

Окислению подвергаются не только первичные гипогенные минералы, но и первые продукты их разложения. Так, в реальной обстановке окисление пирита представляет собой сложный процесс:

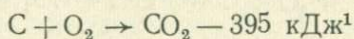
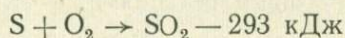


Сульфат железа как соль слабого основания и сильной кислоты легко поддается гидролизу, например:

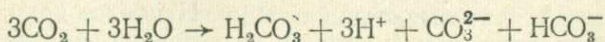
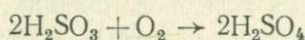
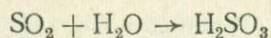


Лимонит выступает в качестве конечного продукта реакции и в зоне окисления сульфидных месторождений образует иногда мощные скопления в виде так называемой «железной шляпы». Лимонит — также конечный устойчивый продукт реакции разложения других железосодержащих минералов (силикатов, карбонатов и др.). Окисление природных соединений железа легче происходит в щелочной среде. В кислых растворах окисление протекает медленно и ускоряется в растворах слабокислых и щелочных.

В сульфидных и углеродсодержащих образованиях происходит окисление C и S, которое также сопровождается тепловым эффектом:



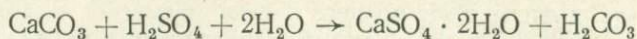
SO₂ растворяется в воде с образованием сернистой, затем серной кислоты, а CO₂ — угольной кислоты:



Серная кислота является активным геохимическим фактором и часто вызывает изменение вмещающих горных пород. Если она реа-

¹ Знак (—) означает выделение тепла.

гирует с известняком, образуется гипс:

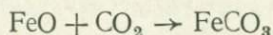
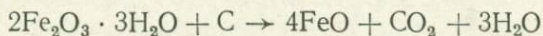


Если сернокислые растворы взаимодействуют с глинами и железосодержащими минералами, происходит цепь сложных реакций, в результате которых образуется алузит $\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ и его железосодержащий аналог — ярозит. Ярозит образуется в зоне окисления сульфидных месторождений как промежуточная стадия— $\text{KFe}_3(\text{OH})_6 \times (\text{SO}_4)_2$.

Восстановление. Это процесс, противоположный окислению, и заключается в присоединении катионами электронов. Восстановление происходит обычно в водоемах и некоторых частях почвенных горизонтов и коре выветривания, где по ряду причин отсутствует свободный кислород. Восстановление определяется главным образом двумя факторами: органическим веществом и деятельностью микроорганизмов (бактерий).

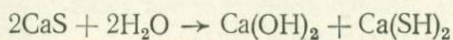
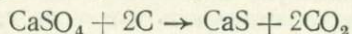
Органическое вещество в процессе разложения соединяется не только со свободным кислородом, но и с кислородом, химически связанным. Некоторые бактерии поглощают кислород, необходимый для их жизнедеятельности, непосредственно из природных органических и неорганических соединений.

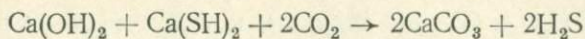
Наиболее распространенным процессом восстановления в геологических условиях является переход окисных соединений железа в закисные. В результате железо может переходить в раствор, содержащий угольную кислоту. Благодаря этому образуются карбонаты железа типа $\text{FeH}_2(\text{CO}_3)_2$. В случае потери CO_2 , потребляемого растениями и в первую очередь бактериями, карбонат осаждается в виде нерастворимого сидерита FeCO_3 . Если в растворе много кислорода, происходит окисление $\text{FeH}_2(\text{CO}_3)_2$, возникает гидроокись железа, переходящая затем в лимонит. Восстановление соединений железа изменяет окраску пород. Например, железистые песчаники, окрашенные красным цветом, белеют под влиянием разложения органического вещества. Восстановление соединений железа органическим веществом можно выразить следующими реакциями:



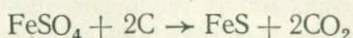
Эти же самые уравнения можно написать при восстановительной деятельности бактерий. Тогда углерод С будет означать не органическое вещество, а углерод, находящийся в составе живых бактерий и соединяющийся с кислородом в ходе биологических процессов.

Восстановление природных сульфатов также связано с органическим веществом и деятельностью бактерий. Наиболее ярким примером может служить гипс (или ангидрит), из которого образуется известь и самородная сера при следующих реакциях:





Сульфиды железа, присутствующие в угольных пластах и битуминозных сланцах, также являются продуктом восстановления сульфатных растворов углистым веществом:

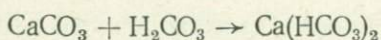


Моносульфид FeS через некоторое время превращается в FeS₂. Этот процесс происходит также в морских илах, где FeSO₄, возникающий при органическом разложении, восстанавливается. Таким способом возникает пирит, заполняющий часто раковины окаменелостей.

При процессах восстановления происходит также фиксация других металлов в более низком валентном состоянии.

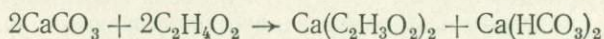
Карбонатизация. Процесс представляет собой взаимодействие карбонатных [CO₃²⁻] и бикарбонатных [HCO₃¹⁻] ионов с горными породами и минералами. Действие этих ионов представляется одним из главных факторов химического выветривания. Под влиянием карбонатизации минералы частично или полностью растворяются, а содержащиеся в них металлы переходят в карбонаты. Углекислота растворяет карбонаты двухвалентных металлов (Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺). Карбонат кальция растворяется в чистой воде очень слабо (1 часть на 10 000 частей чистой воды). В воде, содержащей CO₂, растворимость возрастает в десятки раз. Кальций, магний и железо переходят в раствор как бикарбонаты Ca(HCO₃)₂, Mg(HCO₃)₂, Fe(HCO₃)₂. При этом карбонат кальция растворяется значительно легче карбоната магния, поэтому доломиты при выветривании обогащаются карбонатом магния.

Растворение известняков под влиянием угольной кислоты происходит согласно реакции



Возникает кислый карбонат кальция, который легко переходит в раствор.

Следует отметить, что известняки также легко растворяются под действием органических кислот с образованием растворимых соединений. Например, под влиянием уксусной кислоты происходит разложение:



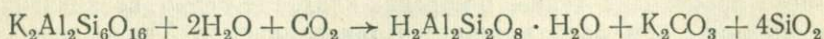
Разложение силикатов гидролизом очень часто сопровождается действием угольной кислоты. В результате активного воздействия этих двух агентов силикаты теряют щелочные и щелочноземельные металлы, которые переходят в раствор в виде карбонатов. В раствор переходят также гидратированные щелочные силикаты и кремнезем, а на месте остаются нерастворимые гидроокислы алюминия, железа, марганца и большая часть кремнезема.

Действие H_2O и CO_2 на силикаты в общем виде можно написать так:



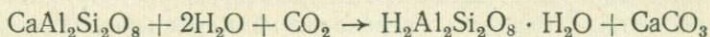
где $R = \text{K}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Mg}$ и др.

В зависимости от состава и строения силикатов уравнение реакции может быть очень сложным. В геологическом отношении наиболее важным является процесс выветривания полевых шпатов — главных минералов литосферы. Разложение ортоклаза с участием углекислоты происходит следующим образом:

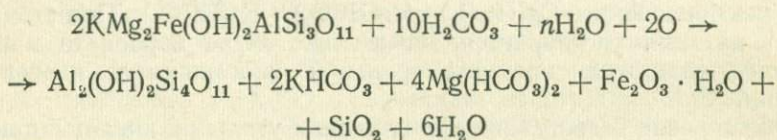


Возникает каолинит ($\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$), который остается на месте выветривания; карбонат калия полностью переходит в раствор, а кремнезем частично. Аналогичным путем происходит разложение натриевого полевого шпата — альбита. По конечному продукту выветривания такой процесс называется *каолинизацией*.

Несколько иначе происходит разложение анортита, в котором кремнезема меньше:



Довольно распространенный в гранитоидах биотит разлагается с участием углекислоты на глинистый минерал, бикарбонаты калия и магния, лимонит и кремнезем:

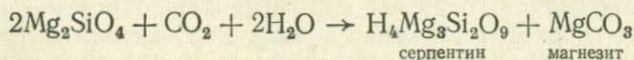


Можно привести также в качестве примера разложение пироксена (диопсида):



Продуктами реакции, очевидно, будут кремнекислота нерастворимая и карбонаты $\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}$, которые при повышенном содержании CO_2 могут переходить в раствор. При повышенном содержании кислорода карбонат железа окисляется и переходит в лимонит.

Другим процессом гидролитического разложения первичных силикатов с участием углекислоты является *серпентинизация*, которой подвергаются железистомагнезиальные силикаты, особенно оливин:



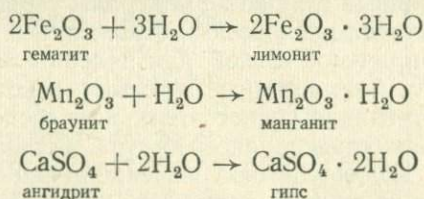
Серпентинизация—процесс не только гипергенный. Он может протекать под действием растворов магматического происхождения, со-

держащих CO_2 . Подобным же образом и каолинизация полевых шпатов может быть вызвана углекислыми водами магматического происхождения.

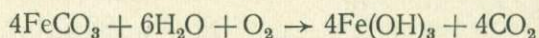
Распространенным процессом химического выветривания является также *хлоритизация*. Она состоит в том, что такие Fe—Mg- силикаты, как биотит, авгит, роговая обманка, переходят в хлорит, который представляет собой водный силикат Mg, Fe, Al. В этом случае щелочные металлы и кальций переходят в раствор в виде карбонатов, железо остается в форме лимонита.

В процессе карбонатизации образуются растворимые карбонаты, которые, находясь в растворе, в свою очередь разлагают силикаты. Так, щелочные карбонаты вызывают растворение и удаление кремнезема.

Гидратация. Процесс добавления воды к породе или минералу носит название *гидратации*. Как мы видели ранее, гидратация часто сопровождается гидролиз, окисление, карбонатизацию. Примерами гидратации могут служить следующие процессы:



Гидратация некоторых соединений может происходить с участием бактерий:



Гидратация сопровождается увеличением объема вещества. При образовании гипса из ангидрита происходит увеличение объема на 30%. При поглощении воды особенно сильно увеличивает свой объем вермикулит. Действие воды на некоторые силикаты приводит к возникновению цеолитов — обводненных силикатов Na и Ca, возникающих преимущественно за счет фельдшпатоидов. Однако в большинстве случаев цеолиты возникают в вулканических районах за счет действия поствулканических термальных растворов на первичные силикаты.

Катионный обмен. Процесс представляет собой замещение одного или нескольких катионов, присутствующих в минерале, другими ионами без изменения структуры минерала. Обычно ионы, способные к обмену, удерживаются слабо в кристаллической структуре. К катионному обмену разные минералы относятся по-разному. Больше всего приспособлены к катионному обмену глинистые минералы, особенно из группы монтмориллонита. Здесь катионы находятся между структурными слоями с относительно низкой энергией обменной связи и поэтому легко поддаются обмену.

Частным случаем катионного обмена является разложение полевых шпатов, в которых катионы металлов непрерывно химически замещаются H^+ -ионами, поступающими из воды. Глинистые минералы,

некоторые органические вещества в почвах и породах, цеолиты обладают выраженными ионно-обменными свойствами. В этих веществах почти все катионы могут обмениваться друг с другом. Катионный обмен играет большую роль в илах океанического дна.

Диализ. Процесс освобождения коллоидных растворов и растворов высокомолекулярных веществ от истинно растворенных в них низкомолекулярных веществ называется *диализом*. Диализ между коллоидным раствором и чистым растворителем, чаще всего водой, осуществляется через пористую перегородку — «мембрану», непроницаемую для частиц коллоидных размеров. Глины в лабораторных условиях очищаются в дистиллированной воде. При диализе глинистых частиц их не нужно отделять от воды полупроницаемой перегородкой («мембраной»), так как поверхность каждой глинистой частицы сама по себе является полупроницаемой перегородкой.

Глинистые минералы, содержащие ионы металлов в более низких концентрациях, чем концентрация этих ионов в воде, подвергаются диализу в слабоминерализованной или пресной воде. Таким образом, при диализе коллоидные глинистые минералы теряют ионы металлов в процессе установления равновесных отношений с водой.

Наиболее благоприятной средой для явлений типа диализа являются озера и болота (пресноводные водоемы), в которых коллоидная глина присутствует в виде водного геля или суспензии. Выпадение свежих атмосферных осадков способствует диализу в мелководных пресных водоемах. Количественное значение диализа оценить трудно. Вероятно, это один из важных процессов, который вызывает изменение природных коллоидов. Когда в гумидном климате происходит выветривание минералов коллоидных размеров, явление диализа становится весьма эффективным.

В результате отмеченных выше реакций происходит выветривание минералов и горных пород. Выделяются минералы различной степени устойчивости по отношению к выветриванию.

Классификацию ряда минералов по отношению их к выветриванию мы уже рассмотрели (см. табл. 73). Отметим еще общую последовательность всех наиболее важных минералов горных пород в отношении податливости к химическому выветриванию. Она может быть представлена в виде следующего ряда минералов (начиная с наименее устойчивых):

1. Кальцит.
2. Доломит.
3. Фельдшпатоиды (лейцит, нефелин), оливин.
4. Пироксены, амфиболы.
5. Серпентин, эпидот.
6. Плаггиоклазы (богатые анортитом).
7. Плаггиоклазы (бедные анортитом).
8. Ортоклаз.
9. Биотит.
10. Кварц, мусковит, серицит.
11. Апатит, магнетит, андалузит.
12. Гранаты, кианит, ставролит, циркон, рутил, корунд.

Минералы 10—12 — весьма устойчивые, минералы 1—9 подвергаются выветриванию наиболее часто.

При химическом выветривании минералов под влиянием CO_2 , H_2O и O происходит относительное увеличение объема суммы всех продуктов выветривания (рис. 49).

Процессы выветривания можно классифицировать по получаемым продуктам выветривания. Эти продукты в то же время будут свидетельствовать об интенсивности самих процессов выветривания в зависимости от климатических условий и состава исходных коренных пород.

Все продукты выветривания можно разделить в общем на растворимые и нерастворимые. Конечными нерастворимыми продуктами выветривания считаются смеси гидроокислов железа и алюминия — *латерит* или (если содержание глинозема велико) *боксит*. Однако это строго справедливо для гумидного тропического климата. Для иных климатических условий отмечаются конечные нерастворимые продукты выветривания другого состава. Поэтому, как отмечает У. Д. Келлер, нужно говорить о продукте среды выветривания совершенно конкретно. Основными причинами, определяющими конечный продукт выветривания, являются состав материнских пород и физико-химическая среда, в которой происходит выветривание.

Для оценки подвижности элементов в процессе выветривания и последующего выноса Б. Б. Польшов предложил сравнивать состав речных вод с составом горных пород, дренируемых данной рекой и ее притоками. Он ввел понятие о *коэффициенте водной миграции*, который представляет собой частное от деления содержания данного элемента в минеральном остатке речной воды на его содержание в горных породах, омываемых водами данной реки. Коэффициент водной миграции равен

$$K_x = \frac{m_x \cdot 100}{a \cdot n_x},$$

где K_x — коэффициент миграции элемента X , m_x — содержание элемента X в речной воде, г/л, a — сумма минеральных веществ, содер-

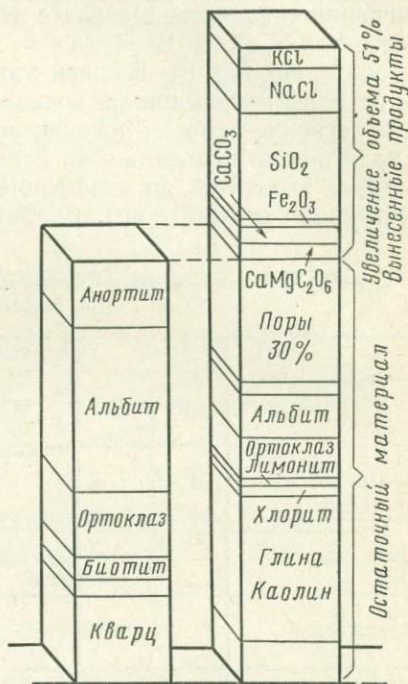


Рис. 49. Изменение объема материала при выветривании

жащихся в воде, n_x — среднее содержание элемента X в горных породах бассейна рассматриваемой реки.

Для калия коэффициент миграции оказывается равным 100. Метод Б. Б. Полюнова был усовершенствован А. И. Перельманом и С. Г. Батулиным (1962). Чем больше величина K_x , тем выше интенсивность миграции элементов. Наиболее интенсивно в процессах выветривания выносятся S, Cl, Br, I, ($K_x = 10n-100n$). Менее интенсивно выносятся Ca, Na, Mg, Fe. В связи с этим Б. Б. Полюнов разделил элементы на ряды миграционной подвижности: элементы, энергично выносимые, легко выносимые, подвижные и инертные (или слабо подвижные) и практически неподвижные. В интерпретации Н. М. Страхова группировка элементов по коэффициентам водной миграции в условиях умеренной гумидной зоны представлена в табл. 75.

Таблица 75

Группировка элементов по коэффициентам водной миграции в условиях гумидной зоны

Группа элементов	Коэффициенты водной миграции						
	1:00	100	10	1	0,1	0,01	0,001
Энергично выносимые	Cl, Br, I, S						
Легко выносимые			Ca, Mg, Na, F, Sr, Zn				
Подвижные					Cu, Ni, Mn, Co, Mo, Si, P		
Инертные и практически неподвижные					Fe, Al, Sc, In, Cr, V, TR, Zr, Hf, Nb, Ta, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt, Sn		

Нужно отметить, что положение каждого элемента в миграционном ряду не является строго постоянным, а меняется в разных условиях. Причина этого заключается в разном составе пород водосборов. В них элементы находятся обычно в составе многих минералов, то более, то менее растворимых. Если породы более богаты растворимыми минералами, то элемент приобретает повышенную подвижность и будет иметь иной коэффициент водной миграции, который, очевидно, имеет относительное значение.

Кристаллохимические особенности минералов в отношении химического выветривания еще недостаточно изучены. Однако можно заключить, что механизм выветривания минерала определяется энергией взаимодействия реагента и энергии связи выветривающегося вещества.

Одной из важных величин, которые регулируют вынос элементов в процессе химического выветривания, является их ионный потенциал

отношение заряда к радиусу иона Z/r . Эта величина впервые была введена Г. Картледжем в 1928 г. и в дальнейшем была использована в геохимии В. М. Гольдшмидтом и А. Ферсманом. Значения ионных потенциалов удобно изображать графически (рис. 50). На рисунке на оси абсцисс отложены величины зарядов ионов, а на оси ординат — значения их ионных радиусов. Прямые на графике имеют постоянную

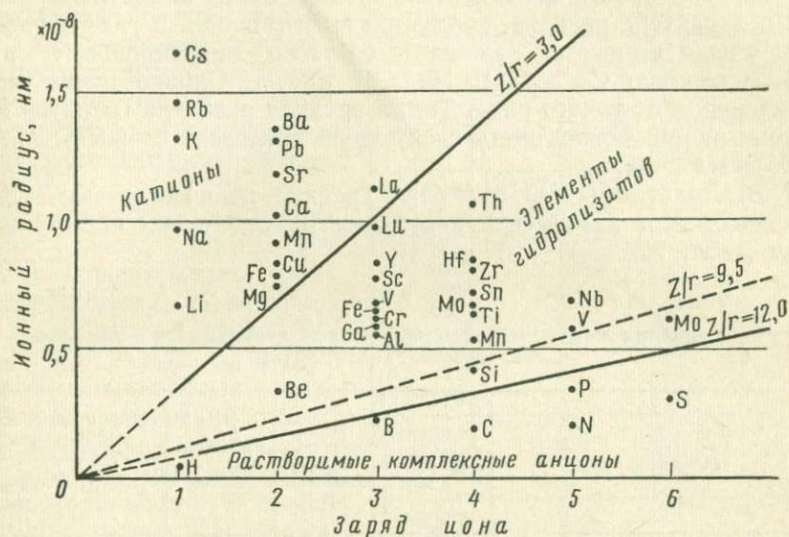


Рис. 50. Ионные потенциалы

величину ионного потенциала 3,0 и 12. Они разделяют поле графика на отдельные участки, куда попадают ионы, ведущие себя по-разному при химическом выветривании.

$Z/r < 3,0$ охватывает катионы, легко переходящие в ионные растворы в природных водах. Следующая группа с ионными потенциалами от 3 до 12 остается обычно в нерастворимых гидроксидованных соединениях. Последняя группа с $Z/r = 12,0$, соединяясь с кислородом, образует комплексные растворимые ионы. Кремний и молибден попадают в пограничную группу между $Z/r = 9,5$ и $Z/r = 12,0$.

Ионные потенциалы принципиально позволяют предсказать поведение элементов при химическом выветривании и отсюда оценивать их концентрацию или рассеяние в продуктах выветривания, что имеет практическое поисковое значение. Очевидно, что между значениями ионных потенциалов и миграционными рядами имеет место в общем прямая зависимость.

ПЕРЕНОС ВЕЩЕСТВА ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ

Материал выветрившихся горных пород водой, льдом и ветром сносится в пониженные части рельефа и в большинстве случаев попадает в океан. Решающее значение имеет водный перенос. Он особенно

характерен для зоны гумидного климата, площадь которой, по Н. М. Страхову, $445 \cdot 10^6 \text{ км}^2$, из них около $100 \cdot 10^6 \text{ км}^2$ приходится на сушу. В первую очередь выносятся растворенные вещества, состав которых связан с составом коренных пород, затем твердые частицы. Последние переносятся волочением и во взвешенном состоянии. Так осуществляется первая гипергенная дифференциация материала поверхности континентов, зависящая от климатических условий, характера рельефа, продуктов выветривания и т. д. В растворенном виде выносятся элементы согласно миграционному ряду Б. Б. Польнова: $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{K}$ и т. д. Однако имеют место и отклонения от такого ряда. Так, в ареалах развития гранитов миграционный ряд может иметь следующую последовательность: $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{K}$.

Г. В. Лопатин (1950) вычислил средние количественные оценки механической и химической денудации по отдельным материкам в целом (табл. 76).

Таблица 76

Соотношения механической и химической денудации на площади современных континентов

Материки	Площадь, 10^6 км^2	Сток взвешен- ных на- носов, 10^6 т	Сток растворен- ных на- носов, 10^6 т	Интенсивность денудации, т/км^2	
				механической	химической
Европа	9,67	420	305	43,0	32,0
Азия	44,89	7445	1916	166,0	42,0
Африка	29,81	1395	757	47,0	25,2
Северная и Центральная Америка	20,44	1503	809	73,0	40,0
Южная Америка	17,98	1676	993	93,0	55,0
Австралия	7,96	257	88	32,1	11,3
		12 697	4 868		

Н. М. Страхов, проанализировав данные Лопатина, отметил, что, хотя в них отсутствует строгая математическая пропорциональность между величинами механической и химической денудаций, изменяются они по одному общему закону: *с усилением механической денудации усиливается и химическая, и наоборот*. Такой же вывод получается, если учесть данные не по большим площадям, а по бассейнам отдельных рек.

Материал денудации, как уже отмечалось, переносится реками в различных формах. В зависимости от формы переноса Н. М. Страхов выделяет четыре различные группы веществ (рис. 51).

К первой группе относятся легко растворимые соли — хлориды и сульфаты: NaCl , KCl , MgSO_4 , MgCl_2 , CaSO_4 , CaCl_2 . Они присутствуют

ют в речных водах только в виде истинных ионных растворов и никогда не образуют коллоидных растворов и механических взвесей.

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

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

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

Исследования Н. М. Страхова и его сотрудников показали, что

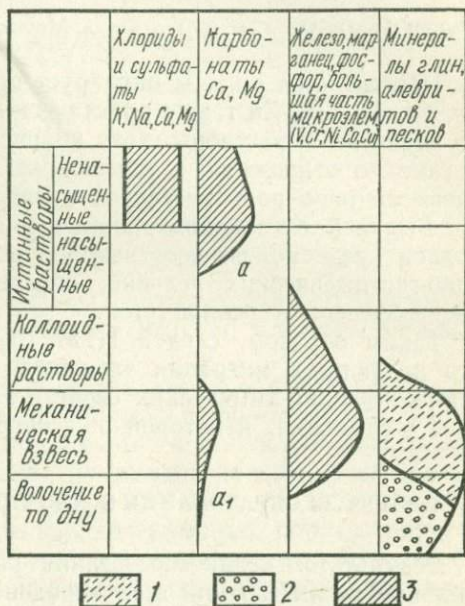


Рис. 51. Формы переноса в реках основных компонентов осадков (по Н. М. Страхову, 1963):

1 — минералы глин, 2 — минералы песков и обломки пород, 3 — прочие компоненты; *a* — для равнинных рек, *a₁* — лишь для горных рек в условиях засушливого климата

в природе имеет место отчетливая зависимость форм переноса элементов от общей массы взвешенного материала. Так, с увеличением общей массы возрастает роль взвесей, и при некоторых условиях каждый из элементов начинает мигрировать главным образом или даже в подавляющей степени во взвешенном состоянии, а не в виде растворов. В то же время переход к миграциям в виде взвесей у разных элементов осуществляется при неодинаковых общих массах взвесей. Для всех изученных элементов Н. М. Страхов дает следующий ряд:

$V \rightarrow [Cr, Ni, Be, Ga, Zn] \rightarrow Fe \rightarrow Mn? \rightarrow P \rightarrow (Pb, Sn) \rightarrow Ba \rightarrow Cu \rightarrow Sr$

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

Выявленные закономерности в миграции некоторых элементов в водной среде показывают важную роль геологической среды — физико-географических условий, определяющих количество вещества, поступающего в речной сток.

Таким образом, следуя Н. М. Страхову, мы можем заключить, что на формах миграции элементов сказывается влияние и собственных физико-химических свойств элементов и физико-географической обстановки, в которой они мигрируют.

ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД И ИХ ИЗМЕНЕНИЯ

Результатом осадкообразования различных материалов, возникших при дезинтеграции всех пород поверхности континентов, является формирование осадочных пород в пониженных частях планетарного рельефа, в бессточных областях, в пределах прибрежной шельфовой зоны и материкового склона океанической среды.

Продукты выветривания поверхности суши под воздействием экзогенных геологических агентов переносятся в другие места с последующей дифференциацией материала. Общая приближенная оценка распространенности главных типов осадочных пород (песков и песчаников около 20%, глинистых образований—60 и карбонатных — приблизительно 20%) указывает на то, что ведущее значение имеет механический перенос и осаждение материала разной степени крупности.

Механическим путем отлагаются галечники, гравий, песок, большая часть глин. Основная среда осадкообразования (по количественному значению) — Мировой океан, дно которого подразделяется на различные зоны и участки в зависимости от глубины и удаленности от материковых массивов.

Реки всех континентов ежегодно выносят многие миллиарды тонн воды вместе с взвешенными в ней частицами, растворенными веществами и органическими соединениями — продуктами выветривания горных пород и почв материков.

Океаническое дно в общих чертах подразделяется на три различные зоны отложения океанических осадков: шельфовую — глубины до 200 м, батинальную — от 200 до 1500 м и пелагическую — глубже 1500 м (табл. 77).

Таблица 7

Соотношение осадков в разных областях океанов
(по А. Полдерварту с небольшими поправками А. П. Виноградова, 1967)

Тип осадков	Область распространения, 10^6 км ²	Доля от общей площади океанов, %	Количество осадков, 10^{15} т
Осадки шельфа	30	8	} 1005 217
Осадки батинальные	63	18	
Осадки пелагические	268	74	
Сумма	361	100	1222

Если принять, что осадочные породы суши составляют около 480×10^{15} т, то океанические осадки составят $1220 \cdot 10^{15}$ т, или 70% всех осадков нашей планеты.

Осадочные породы образуются в результате взаимодействия литосферы, атмосферы и живого вещества. Поэтому в формировании осадочных образований участвует ряд гипергенных процессов — выветривание, эрозия, седиментация и диагенез, но ни один из этих процессов не действует изолированно.

В процессе выветривания коренных изверженных пород образуются в значительной мере вещественный состав осадочных пород, который в минералогическом отношении характеризуется двумя различными типами материала: остаточными минералами от механического разрушения коренных пород и новообразованными минералами, возникшими в качестве продуктов химического выветривания. В целом при выветривании минералов изверженных пород образуются следующие продукты — минералы осадочных пород.

Полевые шпаты в процессе выветривания переходят в глинистые минералы; их кремнезем частично переходит в раствор, натрий, калий, кальций полностью выносятся растворами.

Биотит переходит в глинистые минералы, хлорит и ильменит.

Авгит (пироксен) при разложении превращается в хлорит, лимонит и карбонаты. Роговая обманка при разложении дает продукты, аналогичные авгиту.

Оливин и ромбические пироксены переходят в серпентин, лимонит или хлоритовые агрегаты.

Кварц выветривается очень трудно, переходит в коллоиды, кремнекислоту или щелочной силикат. Магнетит может перейти в лимонит, некоторая часть железа может перейти в раствор в виде карбоната.

Ильменит в результате разложения дает окись титана и лимонит. Пирит переходит в сульфатное железо, которое впоследствии превращается в лимонит.

Эрозия и перенос выветрелого материала зависят от скорости водных потоков. Чем больше силы сцепления между частицами, тем выше должна быть скорость потока, необходимая для размыва почвы, осадка, коры выветривания. Происходит механическая дифференциация материала в зависимости от крупности частиц (зерен). Чем больше скорость потока, тем крупнее частицы он может принести.

Механическая дифференциация продолжается и дальше, при поступлении материала в относительно стоячие водоемы; здесь она зависит от плотности и крупности обломков (частиц). Эта зависимость хорошо изучена в литологии. Осаждение мелких обломочных частиц в стоячих водоемах в основном подчиняется закону Стокса: скорость осаждения частиц пропорциональна плотности и крупности частиц.

Формирование многих осадочных горных пород начинается с образования свежих осадков, впоследствии подвергающихся диагенезу.

Принципы геохимической классификации осадков были сформулированы еще В. М. Гольдшмидтом. Несколько изменив и дополнив схему В. М. Гольдшмидта, К. Ранкама и Т. Сахама (1950) предложили следующую геохимическую классификацию осадков:

1. *Остаточные продукты* — неразложившийся материал — галечник, гравий, песок.

2. *Гидролизаты* — продукты гидролиза, частично или полностью разложенный материал, дающий начало образованию глин, бокситов и др.

3. *Оксидаты* — преимущественно гидроокислы железа и марганца, возникающие в богатых кислородом морях и озерах.

4. *Редусаты* — осадки, образованные в восстановительных условиях, — сульфидные и другие отложения в застойных условиях.

5. *Продукты осаждения* — осадки, отложенные в результате превышения произведения растворимости.

6. *Эвапориты* — осадки, образовавшиеся при испарении природных растворов.

7. *Биолиты* — органогенные осадки.

Кластический (детритовый) материал терригенных отложений, устойчивых продуктов выветривания служит в значительной мере относительно инертным фоном, на котором развиваются химические процессы осаждения осадков.

Важнейшими параметрами, определяющими химическое осаждение веществ из природных водных растворов, служат концентрация водородных ионов (рН) и окислительно-восстановительный потенциал (Eh).

Окислительно-восстановительный потенциал — это сила, с которой атомы или ионы стремятся отдать или получить электроны. Он определяет их восстановительную (окислительную) способность, измеряется в вольтах (В) и служит количественной мерой окисления или склонности окислительно-восстановительной системы к освобождению электронов. Окислительно-восстановительный потенциал характеризует относительную по сравнению с водородом в стандартных условиях тенденцию данного окислителя к присоединению электронов.

При этом потенциал окислительно-восстановительной реакции $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$ принимается за нуль.

При положительном значении потенциала (+Eh) он имеет преимущественно окислительный, при отрицательном (-Eh) — преимущественно восстановительный характер. Некоторые реакции, имеющие геохимическое значение, характеризуются следующими величинами Eh (в порядке уменьшения):

Реакции	Eh, В
$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \bar{e}$	+1,84
$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$	+1,23
$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$	+0,77
$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e$	+0,40
$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e$	0,00
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_3 + e$	-0,40
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + e$	-0,56

Восстановленная форма любого соединения имеет достаточно энергии, чтобы восстановить окисленную форму любого соединения с более высоким потенциалом. Например, Fe^{2+} восстанавливает Mn^{3+} , H_2 восстанавливает Fe^{3+} , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ восстанавливает H^+ (т. е. освобождает H_2 из воды) и т. д.

Если реакции протекают без участия ионов воды, то их окислительно-восстановительные потенциалы не зависят от pH среды. Но в некоторых случаях, как, например, при реакции $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$, имеется вполне определенная зависимость. Так, значение $E_h = 0$ при $\text{pH} = 0$, но при $\text{pH} = 7$ оно становится равным $-0,42$ В, а при $\text{pH} = 14$ $E_h = -0,84$ В. В подобных случаях очевидно, что E_h будет иметь разное значение в кислых и щелочных средах. Так, окислительная направленность различных реакционных форм кислорода будет характеризоваться следующими значениями E_h :

Среда	O	O ₂	H ₂ O ₂	O ₃
Кислая	+2,42	+2,07	+1,77	+1,23
Щелочная	+1,59	+1,24	+0,88	+0,40

Очевидно, что окислительная тенденция наиболее отчетливо выражена у атомарного кислорода.

В природных водах, в которых происходит осадкообразование, значения pH и E_h колеблются в определенных пределах. В нормальных морских условиях со свободной циркуляцией воды pH изменяется от 8,2 у поверхности до 7,8 на морском дне (крайние наблюдаемые значения от 7,5 до 8,4); значение E_h у поверхности от +0,2 до +0,4 В, на дне от +0,1 до +0,3 В. В целом морская вода представляет собой слабоокислительную среду.

В замкнутых водоемах в условиях гумидного климата (типа Черного моря, фиордов, некоторых озер) ограниченность циркуляции может вызывать заметное изменение pH и E_h среды. Здесь pH колеблется от 8,0 на поверхности до 7,0 на дне, E_h у поверхности +0,1, а на дне может приобретать отрицательное значение $-0,3$ В.

В замкнутых водоемах аридного климата с прогрессивным испарением рН может быть в пределах 8—9, а Eh может приобретать небольшое положительное значение: от 0 до +0,1 В.

Следует отметить, что окислительно-восстановительные условия в морской среде определяются деятельностью живых организмов. Растворенный свободный кислород увеличивает значение Eh, уменьшение кислорода и увеличение CO_2 способствует понижению Eh. На-

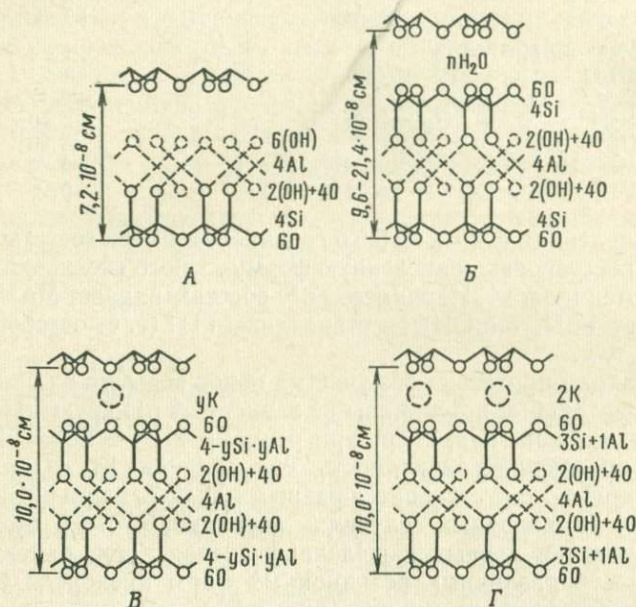


Рис. 52. Структура глинистых минералов (по Р. Гримму, 1953): А — каолинит $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, Б — монтмориллонит $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, В — иллит $\text{K}_y\text{Al}_4(\text{Si}_{8-4}\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, Г — мусковит $\text{K}_2\text{Al}_4(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$

конец, сероводородная зараженность создает восстановительные условия с отрицательными значениями Eh.

Ниже мы кратко рассмотрим условия образования осадков, которые сопровождаются химическими процессами той или иной степени интенсивности.

Глинистые породы — это наиболее распространенные породы среди всех осадочных образований. Их формирование начинается с образования глинистых минералов как продуктов выветривания преимущественно полевых шпатов.

Глинистые минералы представлены водными силикатами со слоистыми решетками, состоящими из слоев кремнекислородных тетраэдров (SiO_4^{4-}), образующих гексагональные конфигурации и соединенные с октаэдрическими слоями. Главные глинистые минералы — каолинит, галлуазит, иллит, монтмориллонит.

Со структурой и составом перечисленных минералов связаны геохимические свойства глин, их способность отдавать или поглощать ионы разных элементов в водной среде (рис. 52).

Минералы группы каолинита состоят из одного октаэдрического и одного тетраэдрического листов. Отдельные слои связаны водородной связью ионов (OH^-). Основными катионами, связывающими каолиновую структуру, являются Si^{4+} и Al^{3+} . Связь их настолько прочная, что В. И. Вернадский выдвинул гипотезу о «каолиновом ядре». В зависимости от наложения слоев, имеющих состав $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$, выделяются разновидности: каолинит (1 слой), диккит (2 слоя) и накрит (4 слоя). Толщина слоя минералов 0,72 нм. Диккит и накрит гидротермального происхождения и редко встречаются в осадочных породах.

Группа галлуазита по химическому составу и структуре похожа на каолинит. Но между элементарными ячейками структуры каолинита минералы этой группы содержат слой воды, которая увеличивает толщину слоя от 0,72 до 1,01 нм.

Структура минералов группы монтмориллонита представляет комбинацию одного октаэдрического и двух тетраэдрических листов. Идеальная формула монтмориллонита $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Отношение $\text{Si} : \text{Al} = 2$ (в каолините оно равно 1). Природный монтмориллонит часто содержит магний, некоторое количество окисного железа и в небольших количествах другие катионы.

Структура иллита близка к структуре гидрослюд. По составу и структуре иллит отличается от мусковита тем, что содержит больше воды и примерно вдвое меньше калия. Иллит — аутигенный минерал, но может возникнуть и при выщелачивании мусковита. Структура иллита также может возникнуть из идеального монтмориллонита путем замещения 10—15% кремния алюминием. В результате такого замещения получается избыток отрицательных зарядов, которые компенсируются соответствующим количеством ионов калия (иногда натрия), занимающих место между алюмосиликатными слоями.

Образование глин в природе определяется главным образом двумя факторами — химическим составом первоначального материала и физико-химическими условиями среды. Так, формирование каолинита происходит преимущественно в кислой среде из полевых шпатов, путем выщелачивания оснований. Образование монтмориллонита требует присутствия оснований, в частности магния, поэтому железисто-магнезиальные силикаты, анортиты, вулканические стекла и туфы обычно превращаются в минерал монтмориллонитовой группы.

Иллит распространен в глинах, новейших морских илах, присутствует во многих почвах. Он может возникать из других глинистых минералов в процессе диагенеза. Превращение монтмориллонита в иллит может быть важным фактором удаления калия из природных вод.

Благодаря своей структуре, возможности ионного обмена, изоморфных замещений, поглощения различных количеств воды глинистые минералы отличаются большим разнообразием химического состава. Еще более резкие различия мы встречаем в составе самих глин различного типа и происхождения.

Образование глинистых минералов происходит при определённых значениях pH и Eh (рис. 53).

Глинистые минералы группы каолинита образуются в кислой среде со значительным избытком H^+ , который вытесняет щелочные металлы. Окислительно-восстановительный потенциал среды Eh должен определять интенсивность хода реакции окисления или восстановления. Для формирования иллита благоприятны слабощелочные условия.

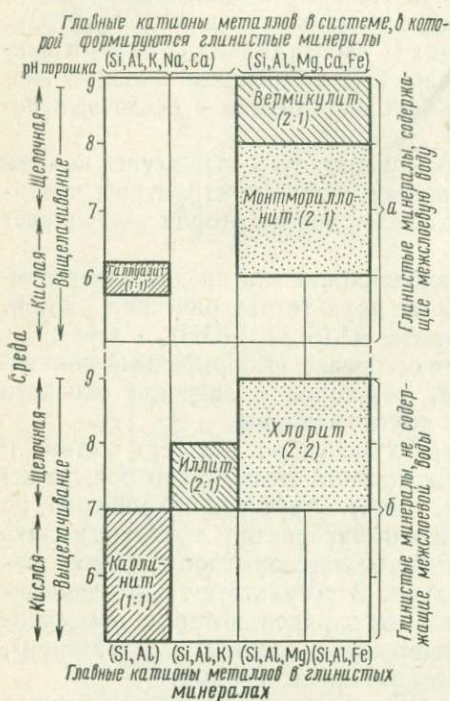


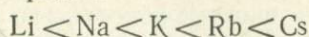
Рис. 53. Условия, необходимые для образования глинистых минералов (по Э. Дегенсу, 1967)

В четверной координации также бор (B^{3+}) может замещать Al^{3+} .

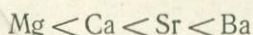
Явления абсорбции обусловлены наличием некомпенсированных связей в глинистых минералах. Они являются частью процессов ионного обмена. В глинистых минералах обменными могут быть как катионы, так и анионы. В минералах структуры типа каолинита — галлуазита преобладает абсорбция анионов, в иллите — абсорбция катионов.

При катионном обмене наиболее часто в реакциях принимают участие щелочные и щелочноземельные металлы, отчасти аммоний (NH_4^+). Наиболее активно сорбируются крупные ионы металлов K^+ , Rb^+ , Cs^+ в монтмориллонитах и гидрослюдах из разбавленных водных растворов, в то время как Li^+ и Na^+ преимущественно остаются в растворах.

Опыты по обмену в глинистых минералах показали, что обменная способность возрастает в рядах:



и



Основная причина такой последовательности свойств, по-видимому, связана с поляризацией ионов. Ионы большего размера поляризуются легче, поэтому эффект поляризации возрастает от Li^+ к Cs^+ и от Mg^{2+} к Ba^{2+} . При сильной поляризации, вероятно, происходит обмен электронами и увеличение степени ковалентной связи абсорбированного иона.

Из анионов F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} могут абсорбироваться глинистыми минералами или обмениваться с ними. Ионный обмен этого типа связан с замещением OH^- в межплоскостных положениях или по краям глинистых минералов.

В процессах ионного обмена могут участвовать также органические соединения. Об этом свидетельствуют факты ассоциации органических веществ с глинистыми минералами. Они довольно прочно связаны с глинистыми частицами, но характер этой фиксации еще не ясен.

Химические осадки. К ним относятся осадки, образовавшиеся в разных условиях окисления — восстановления (окиси, соли кислородных кислот, сульфиды), испарения и биогеохимической деятельности организмов. Химические осадки встречаются или в виде относительно чистых образований (представленных, например, известняками, доломитами, гипсами), или в виде примесей к кластическому терригенному материалу. Конечный химический продукт осаждения может встречаться в смеси с любым количеством обломочного материала. Собственно к химическим осадкам относятся: карбонаты — известняки и доломиты, сульфаты — ангидрит и гипс, хлориды — галит, сильвин, карналлит, кремнистые образования, соединения железа — гематит, лимонит, сидерит, силикаты, соединения марганца — родохрозит и др., фосфаты.

Химические осадки образуются за счет ионов, растворенных в воде.

Осадки морского происхождения В. С. Крамбейн и Р. М. Гарелле (1952, 1960) подразделили на три больших класса:

1) осадки нормальных морских бассейнов со свободной циркуляцией воды; 2) осадки замкнутых бассейнов в условиях гумидного климата и 3) осадки замкнутых бассейнов в условиях аридного климата. Поведение присутствующих в воде ионов в зависимости от изменения рН и Eh эти исследователи подразделяют на следующие четыре типа:

1. *Соединения, поведение которых не зависит от величины Eh и рН.* Концентрации этих соединений не подвержены непосредственному действию изменений Eh и рН в природных условиях. Они не образуют никаких комплексов с водородными или гидроксильными ионами, поэтому их поведение не зависит от величины рН; большое количество соединений другой валентности может образоваться только при изменениях Eh, значительно больших, чем в природе.

2. Соединения, поведение которых зависит от величины рН. Концентрации этих ионов очень чувствительны к изменениям рН, так как они образуют очень прочные комплексы с водородом или гидроксил-ионом, и не чувствительны к изменениям Eh в пределах природных условий.

3. Соединения, поведение которых зависит от величины Eh. Концентрации этих ионов в растворе очень чувствительны к изменениям Eh (в пределах природных условий), но они не зависят от величины рН. При высоких окислительно-восстановительных потенциалах ион закисного железа в основном переходит в ион окисного железа и доля закисной формы в общем железе в растворе становится исключительно малой. Кроме того, ион закисного железа не чувствителен к изменениям рН, так как он не образует заметного количества растворимых комплексов ни с водородом ни с гидроксидом.

4. Соединения, поведение которых зависит от величины Eh и рН. Концентрации этих ионов контролируются как Eh, так и рН. В качестве характерного примера можно привести соотношение сульфата и сульфида. Отношение сульфида к сульфату увеличивается с уменьшением Eh и с понижением рН.

Таким образом, это отношение контролируется частично окислительно-восстановительным потенциалом, частично концентрацией водородных ионов (табл. 78).

Таблица 78

Поведение различных ионов в морской воде в зависимости от Eh и рН среды

Ион	Зависимость от Eh ¹	Зависимость от рН	Ион	Зависимость от Eh ¹	Зависимость от рН
Na ⁺	—	—	OH ⁻	—	+
K ⁺	—	—	Fe ²⁺	+	—
Ca ²⁺	—	—	Fe ³⁺	+	—
Mg ²⁺	—	—	Mn ²⁺	+	—
Cl ⁻	—	—	Mn ³⁺	+	—
Br ⁻	—	—	Mn ⁴⁺	+	—
I ⁻	—	—	S ²⁻	+	+
CO ₃ ²⁻	—	+	SO ₄ ²⁻	+	+
PO ₄ ³⁻	—	+			

¹ Знак + указывает на зависимость, а знак — на отсутствие зависимости.

В. С. Крамбейн и Р. Гаррелс предположили свою геохимическую классификацию осадков, которая учитывает влияние рН и Eh на поведение ионов в морской воде. На рис. 54 показаны ассоциации осадочных конечных химических продуктов. В зависимости от значений Eh и рН среды осадкообразования на диаграмме выделяется десять полей, границы которых являются приближенными границами указанных ассоциаций, как наиболее устойчивых природных систем при

данных значениях физико-химических параметров. Крупным шрифтом обозначены наиболее распространенные минералы, мелким — менее распространенные.

Поля левой части диаграммы отвечают кислой среде ($pH < 7$) В восстановительных условиях ($Eh < 0$) происходит отложение тор-

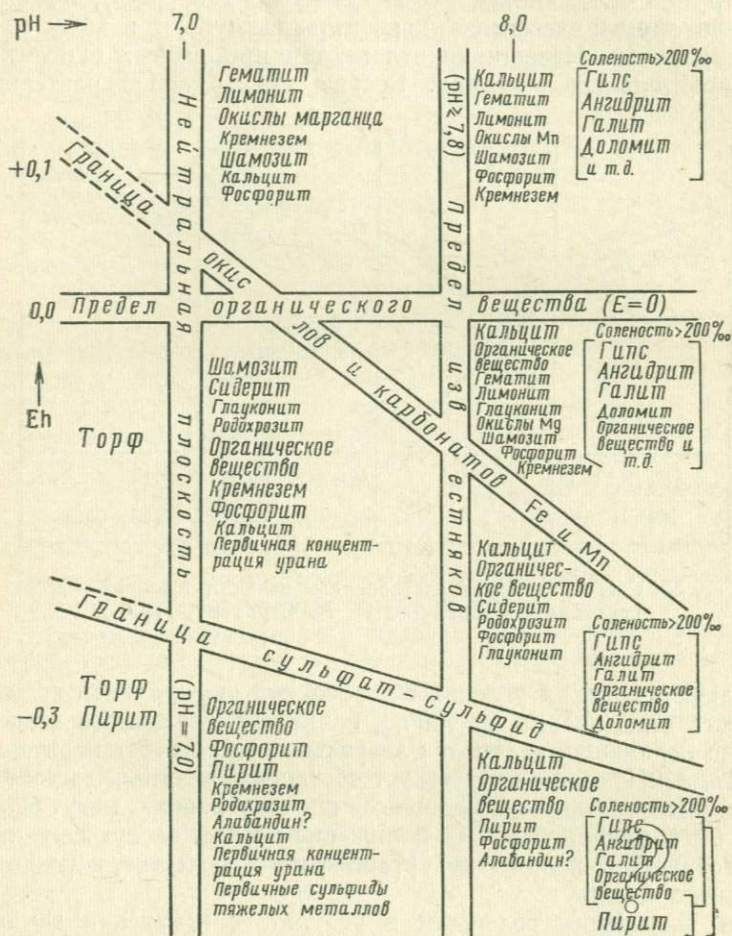


Рис. 54. Конечные ассоциации химических осадков и характерные для них условия среды в зависимости от Eh и pH . Ассоциации в прямых скобках относятся к растворам повышенной солености. Под шамозитом подразумеваются осадочные силикаты железа (по В. Крамбейну и Р. Гаррелсу, 1952)

фа и других органических образований (растительных остатков), а также пирита.

В полях со значениями pH между 7 и 7,8 осаждаются кальцит в относительно небольших количествах, хемогенный кремнезем. В окис-

лительных условиях этой группы с положительными значениями Eh отлагаются окислы, гидроокислы и силикаты железа. При отрицательных значениях Eh увеличивается осаждение карбонатов (сидерита), шамозита, а ниже границы сульфат — сульфид начинают преобладать сульфиды с ведущим значением пирита.

В группе отложений с $pH > 7,8$ (щелочная среда), которая ограничена линией известняка, карбонаты выступают в качестве ведущих минералов. Известняки отлагаются при разных окислительно-восстановительных условиях. Вообще эта группа характерна для

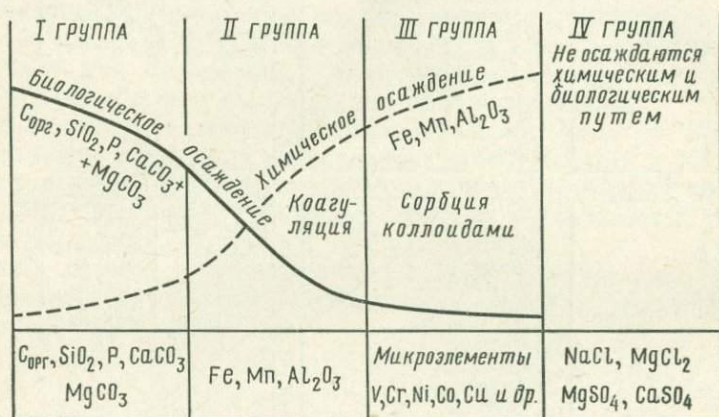


Рис. 55. Схема осаждения растворенных веществ в водной массе современных морей (по Н. М. Страхову, 1963)

нормальных морских условий со свободной циркулирующей воды. Если соленость воды превышает 200‰ , начинают осаждаться эвапориты, а также первичный доломит. Следующее поле с восстановительными условиями ($Eh < 0$) соответствует обстановке частично застойных водоемов. Известняки, образовавшиеся в этих условиях, могут быть частично битуминизированы. С понижением Eh в следующем нижнем поле возрастает количество органического вещества, а также роль первичного пирита.

При повышении солености в результате испарения замкнутых водоемов, при низких значениях Eh возникают галогенные отложения с возрастающим значением органического вещества.

Предложенная классификация носит относительный характер. Она привязана к условиям, так или иначе связанным с морской водой нормальной или изменчивой солености. Для пресноводных водоемов гумидной зоны и для озер с особой минерализацией (хлорные, сульфатные, карбонатные), имеющих свои характерные особенности осаждения, она неприменима.

Реальная обстановка осадкообразования усложняется и другими факторами, в которых важное значение имеет форма переноса элементов (в виде коллоидных растворов, взвесей и др.). Огромную роль

играет живое вещество Мирового океана, поэтому правильное говорить о химико-биологическом осаждении веществ в морских водоемах. Это неоднократно отмечалось в трудах советских исследователей В. И. Вернадского, А. П. Виноградова, Н. М. Страхова.

Разные типы растворенных веществ отличаются друг от друга не только неодинаковым сочетанием химических и биологических процессов осаждения, разной их интенсивностью, но и природой химического процесса, осаждающего разные компоненты (рис. 55).

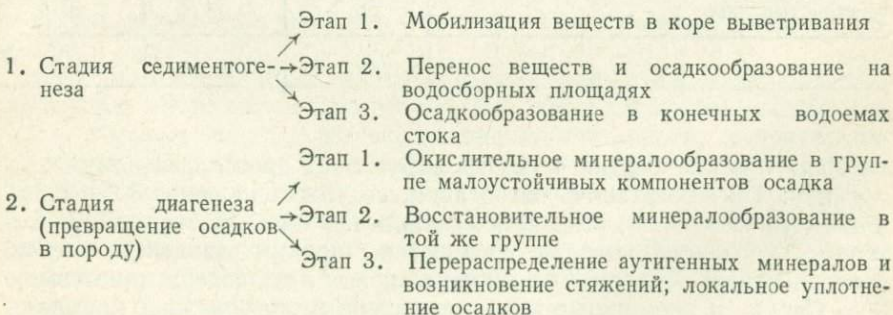
Характеризуя процессы морского химико-биологического осадкообразования, Н. М. Страхов отмечает три его важнейшие особенности.

1. *Неполнота осадочного процесса.* Из растворенных веществ переходят в твердую фазу и поступают в осадок лишь труднорастворимые и биологически активные соединения: Fe, Mn, P, CaCO₃, MgCO₃, SiO₂ и ряд малых элементов — V, Cr, Ni, Co, Cu, частично F и др.; легкорастворимые и биологически инертные соединения — NaCl, CaSO₄, MgSO₄, F (частично), Sr (частично), B, Br и другие остаются в растворе неопределенно долгое время и накапливаются в море. В итоге химико-биогенных процессов в морях гумидных зон возникает два неодинаковых образования: *твердые минеральные фазы на дне водоема*, входящие в состав морских осадков будущих пород, и *солевая масса в наддонной воде*, не фиксирующаяся непосредственно в осадке, но повышающая общий запас солей в гидросфере.

2. *Выдающаяся и даже ведущая роль организмов в извлечении растворенных веществ из воды.* Химическое их осаждение под влиянием пересыщения, колебаний pH, сорбции играет второстепенную роль.

3. *Твердые фазы, выделенные из раствора, прежде чем зафиксироваться на дне и войти в состав осадка, всегда в большей или меньшей степени перемещаются в горизонтальном направлении движениями воды.* Поэтому всегда существует более или менее заметная, а иногда и очень большая разница между местом образования твердой фазы в водной массе бассейна и местом ее фиксации. Степень горизонтального сноса в разных случаях различная. Наименее подвижны (транспортабельны) карбонатные, фосфатные и кремневые части скелета бентоса, особенно ниже зоны взмучивания.

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



- | | |
|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3. Стадия катагенеза | Региональная литификация пород под влиянием главным образом усиливающегося давления; частичное пресбразование устойчивых, главным образом терригенных и частью аутигенных компонентов породы |
| 4. Стадия протометаморфизма | Глубокие минералогические преобразования вещества осадочных пород, их структуры и текстуры под влиянием главным образом температуры |

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОХИМИИ ОКЕАНИЧЕСКОГО ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ

За пределами шельфовой зоны, где формируются обычные осадочные породы, находится ложе Мирового океана, на огромной поверхности которого происходит непрерывное осаждение тонкодисперсного материала, образующего океанические илы или так называемые пелагические осадки.

Дно Мирового океана — весьма обширная и неоднородная среда седиментации разделяется на разные части в зависимости от удаленности от береговой линии и глубины. Главные типы океанических осадков также в зависимости от места и условий образования подразделяются на шельфовые, гемипелагические и пелагические. Из 361×10^6 км² площади океана $30 \cdot 10^6$ км² (8%) занято шельфовыми осадками, $63 \cdot 10^6$ км² (18%) — гемипелагическими и на долю пелагических осадков приходится $268 \cdot 10^6$ км², или 74% площади океана. Таким образом, область распространения пелагических осадков занимает *более половины* поверхности Земли.

Среди пелагических отложений выделяются известковые и кремнистые илы, возникающие за счет скелетных организмов планктона. Особое место занимает красная глубоководная глина. Распространение этих типов осадков показано в табл. 79.

Таблица 79

Распространение пелагических осадков
(по А. Полдверарту)

Тип осадков	Площадь, занимаемая осадками, 10 ⁶ км ²	Площадь осадков пелагических областей, %	Площадь океана, %
Красная глина	102,2	38,1	28,3
Известковые илы и пески	127,9	47,7	35,4
Кремнистые илы	38,0	14,2	10,5
	268,1	100,00	74,2

Пелагические осадки классифицируют по преобладающему компоненту. Так, неорганические осадки, содержащие менее 30% органического материала, относят к красным глинам. Собственно органические отложения, которые отличаются широким развитием, в свою очередь можно подразделить на известковые илы, содержащие свыше 30% CaCO₃, и кремнистые илы с повышенным содержанием кремнезема.

ма (скелетного материала). Химический состав наиболее типичных представителей трех основных типов пелагических осадков представлен в табл. 80.

Таблица 80

Химический состав (в массовых процентах) основных типов пелагических осадков (по Эль-Вакилу и Дж. Райли)

Компонент	Красная глина	Известковый ил	Кремневый ил
SiO ₂	53,93	24,23	67,36
TiO ₂	0,97	0,52	0,59
Al ₂ O ₃	17,46	6,60	11,33
Fe ₂ O ₃	8,53	2,43	3,40
FeO	0,45	0,64	—
MnO	0,78	0,31	—
CaO	1,34	0,20	—
MgO	4,35	1,07	1,71
Na ₂ O	1,27	0,75	1,64
K ₂ O	3,65	1,40	2,15
P ₂ O ₅	0,09	0,10	0,10
H ₂ O	6,30	3,31	6,33
CaCO ₃	0,39	56,73	1,52
MgCO ₃	0,44	1,78	1,21
Общий свободный O	0,11	0,05	—
Органический C	0,13	0,30	0,26
Органический N	0,016	0,017	—
Всего	100,20	100,17	100,10
Общий	9,02	3,14	4,98

Пелагические осадки характеризуются определенным минералогическим составом. Основная часть их представлена тонкодисперсными минералами. В пелагических осадках присутствуют фракции алюмосиликатов и силикатов, окисей и гидроокисей, карбонатов, сульфатов, сульфидов, фосфатов, органического вещества и других природных соединений различного происхождения. Все илы и, особенно, красная глина содержат в значительных количествах фракцию глинистых минералов мельчайших размеров (порядка 1 мкм и десятых долей микрометра).

Терригенные полевые шпаты и другие силикатные минералы подвергаются интенсивному гидролизу, что приводит к образованию иллита, гидромусковита, монтмориллонита, нонтронита, хлорита, палагонита. Широко распространены в пелагических осадках окислы железа и марганца. Весьма важной составной частью являются CaCO₃ и MgCO₃ в виде скелетов или фрагментов организмов планктона в известковых илах, глобигериновом и птероподовом. Вместе с кальцитом и арагонитом скелетного материала встречаются и другие карбонаты — доломит, брейнерит элового происхождения.

Остатки кремнистых организмов образуют главную массу диатомовых и радиоляриевых илов. Аморфная $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ растворяется в иловых водах, поэтому содержание растворенного SiO_2 в глубинных илах увеличивается. Наряду с этим встречается кварц эолового происхождения, вулканическая пемза и пепел. Фосфаты распространены повсеместно в виде частей скелетов позвоночных. Наиболее распространен франколит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{2-3}$ — неполный фторапатит. Значительно более редки сульфаты, из них наиболее распространен барит (BaSO_4).

В зависимости от происхождения Э. Гольдберг подразделил материал океанических осадков на литогенный, гидрогенный, биогенный, а-

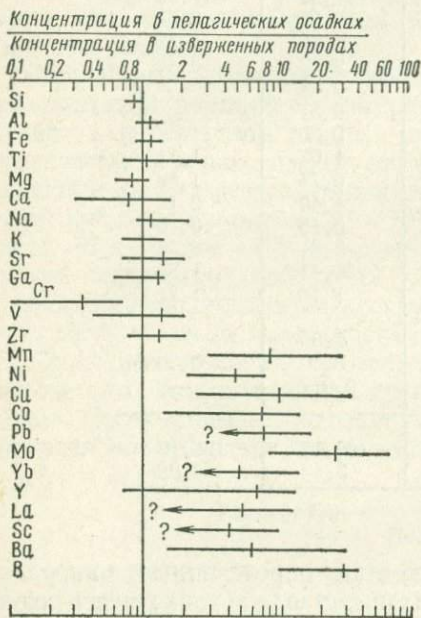


Рис. 56. Отношение среднего содержания элементов в пелагических осадках Тихого океана к среднему их содержанию в изверженных породах литосферы. Пределы колебаний указывает длина горизонтальных линий, среднее содержание отмечено короткими вертикальными линиями (по Э. Гольдбергу и Г. Арениусу, 1965)

могенный и космогенный. Решающую роль играет биогенный материал, основным источником которого служат организмы планктона, отмирающие и падающие непрерывным мельчайшим «дождем» на океаническое дно. Второе место занимает литогенный (чрезвычайно тонкодисперсный) и гидрогенный материал, образующий основу красной глины.

Сравнение химического состава пелагических осадков с составом средней изверженной породы литосферы (рис. 56) показало отсутствие существенного различия в отношении главных породообразующих элементов: Si, Al, Ti, Fe, Mg, Ca, Na, K. Однако ряд более редких элементов испытывает существенные систематические колебания в разные стороны. Обращает на себя внимание пониженное содержание хрома в пелагических осадках. Зато концентрация Mn, Ni, Cu, Co, Pb, Mo, Yb, Y, La, Sc, Ba и B примерно на порядок выше, чем в литосфере. В этом заключается одна из главных геохимических особенностей огромной площади океанического дна по сравнению с остальными обычными бассейнами седимента-

ции. Намечается также резкая тенденция к увеличению концентрации F, Cl, Br, I, Te, As, основным источником которых являются преимущественно вулканические выделения (эманации).

Накопление ряда металлов в океанических илах предполагает воз-

возможность их далекой миграции с континентов. Миграция осуществляется с помощью тонкодисперсной фазы водных растворов, имеющей частицы коллоидных и субколлоидных размеров. По периферии субколлоидных и особенно коллоидных терригенных частиц происходят сорбционные процессы, которые приводят к окружению ее роем разнообразных катионов — Na, Ca, Mg, а также редких элементов — Cu, Ni, Co, Mo, P, Pb, Zn и т. д. Следовательно, чем более тонкодисперсная фракция, тем резче выражен сорбционный слой и тем больше масса сорбируемого вещества. В тонкую фракцию входят также коагуляты Fe и Mn, возникающие за счет окисления еще в речной воде ионов Fe^{2+} и Mn^{2+} .

Н. М. Страхов впервые отметил зависимость распределения химических элементов на дне морских водоемов от размеров самих водоемов. Чем больше площадь водоема, тем большая доля тонкозернистого дисперсного материала принимает участие в пелагическом осадкообразовании и, следовательно, тем большая вероятность накопления адсорбированных металлов в донных отложениях. Таким образом, содержание в пелагических илах Fe, Mn, P, Cu, Ni, Co, Mo, W и других редких элементов *находится в прямой зависимости от площадных размеров водоемов*. Естественно, что чем больше акватория бассейна, тем интенсивнее накапливаются в пелагических илах эти элементы. Как отмечает Н. М. Страхов, эта закономерность относится к наиболее фундаментальным геохимическим закономерностям распределения элементов в отложениях гумидных зон.

С увеличением размеров океанических бассейнов содержание Mn, Ni, Co, Cu, Mo, Pb, Zn постепенно возрастает и значительно превышает обычные средние кларковые концентрации, т. е. становятся потенциально рудными концентрациями. Таким образом на огромной площади современных океанов создается возможность необычайно крупного гипергенного рудообразования, которое наиболее ярко реализуется в развитии железомарганцевых конкреций. Нахождение и распределение их также является функцией площади акватории. Так, в пределах Арктического бассейна они пока еще не отмечены. В пелагических илах Атлантического и Индийского океанов железомарганцевые конкреции установлены во многих местах. Повсеместно они встречаются в пелагических осадках Тихого океана, где достигают громадных размеров (до 1 м в диаметре). Общие запасы марганца в донных конкрециях оцениваются $360 \cdot 10^9$ т. ими покрыто 10% площади Тихого океана. Марганцевые конкреции встречаются главным образом среди отложений красной глины и карбонатных осадков преимущественно в океанических котловинах (глубины 3000 — 4000 м), там, где происходит медленное осаждение гидрогенного и биогенного материала. Конкреции сложены главным образом MnO_2 , манганитом (гидратированной закисью Mn), окислами железа, гетитом.

Железомарганцевые конкреции содержат очень высокие концентрации ряда элементов. Так, для них особенно характерно высокое содержание Co, Ni, Cu, Mo, Th, W, которое в 20—40 раз выше содержания их в пелагических осадках. Концентрации этих элементов до-

полнительно объясняются явлениями сорбции элементов из океанического раствора. Особенно это характерно для $MnOH$ или $Mn(OH)_2$. Соединения марганца имеют исключительную способность осаждать некоторые элементы, например Co^{2+} .

Таким образом, огромная поверхность дна Мирового океана представляет собой обширную арену весьма своеобразных геохимических процессов, мало проявляющихся либо совершенно неизвестных в пределах континентальных водоемов или шельфовых зон современных морей. Процессы эти грандиозны по площади и приобретают общепланетарное геохимическое значение.

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ПРОЦЕССОВ ГАЛОГЕНЕЗА

В противоположность открытым водоемам с нормальной соленостью в замкнутых водоемах аридных областей благодаря испарению соленость прогрессивно увеличивается, создаются перенасыщенные растворы, из которых начинается последовательное выпадение солей. Возникают отложения, которые обычно называют *эвалоритами*.

Общие закономерности формирования солей в водоемах в зависимости от физико-химических условий изучали Я. Вант-Гофф,

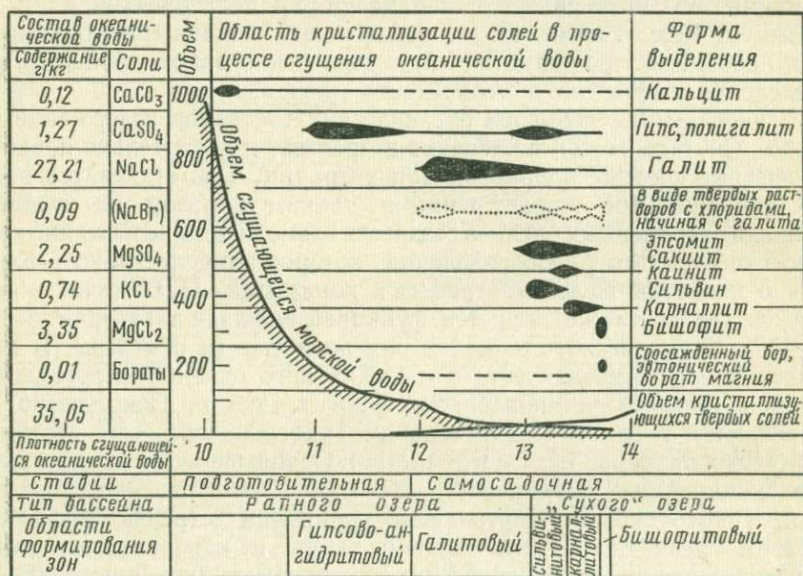


Рис. 57. Изменение объемов сгущающейся океанической воды, выделяющихся из нее солей и область кристаллизации отдельных минералов (по М. Г. Валяшко, 1962)

Н. С. Курнаков. М. Г. Валяшко (1962) и Г. Борхерт (1965). Ниже мы остановимся лишь на главных чертах солеобразования.

Общая последовательность выпадения минералов в осадок определяется в основном свойствами растворимости солей. Первыми вы-

падают наименее растворимые минералы, последними — наиболее растворимые. Важнейшие минералы эвапоритов — сульфаты и галоиды, состав которых представлен в табл. 81. В морской воде, как известно, широко представлены компоненты этих солей в виде ионов Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ и анионов Cl^- , SO_4^{2-} . Кроме хлоридов и сульфатов, отмечаются карбонаты и около 30 боратов, среди которых первое место принадлежит борациту $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_3\text{ClB}_7\text{O}_{13}$.

Первые количественные исследования процесса выпадения солей в осадок при испарении морской воды были выполнены итальянским химиком И. Узилио (1849). Он установил, что выпадение калийных солей происходит последним.

На рис. 57 представлен график хода сгущения океанической воды при испарении, составленный М. Г. Валяшко (1962). На оси абсцисс отложены значения плотности, которые отражают степень сгущения морской воды. На оси ординат — относительные изменения объемов сгущающейся воды. В левой части представлен состав океанической воды в солевой форме (г/кг). Справа указана минералогическая форма, в которой выделяются соли в осадок. Толщина горизонтальных линий соответствует интенсивности выпадения солей в осадок.

Первым при испарении воды океана выпадет в осадок карбонат кальция, затем сульфат кальция. Большая часть присутствующего CaSO_4 выпадает в осадок в виде гипса и меньшая в виде ангидрита. Экспериментальные исследования показали, что гипс устойчив при температуре ниже 42°C , а ангидрит выше этой температуры. По данным ряда исследователей, гипс начинает осаждаться при солености в

Таблица 8

Важнейшие минералы морских эвапоритов

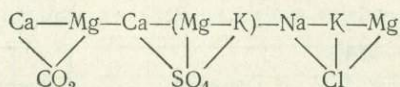
Класс	Состояние	Минералы	Кристаллохимическая формула
Сульфаты	Безводные	Ангидрит Барит Целестин	$\text{Ca}(\text{SO}_4)$ $\text{Ba}(\text{SO}_4)$ $\text{Sr}(\text{SO}_4)$
	Водные	Кизерит Гипс Полигалит Астраханит Гексагидрит Эпсомит Каинит	$\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_2\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_4\text{Mg}_4[\text{Cl}(\text{SO}_4)] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Галоиды	Безводные	Галит Сильвин Флюорит	NaCl KCl CaF_2
	Водные	Бишфит Карналлит	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

3,35 раза большей, чем у нормальной морской воды. Ангидрит не найден в современных морских и континентальных отложениях солей. Самые молодые отложения ангидрита встречены в верхнем миоцене Сицилии. В древних породах он преобладает над другими минералами, поэтому можно допустить, что ангидрит образуется из гипса при довольно длительном влиянии давления вышележащих пород и повышенных температур.

После испарения 1/4 первоначального объема морской воды начинается выпадение целестина, который встречается в тесном парагенезисе с карбонатами и сульфатами кальция. После сокращения объема нормальной морской воды в 10 раз начинается осаждение галита.

Последние стадии осаждения солей характеризуются большим усложнением. В осадок выпадают в общем небольшие доли калийных и магниезальных солей. Для возникновения отложений калийных солей, следовательно, недостаточно тех условий, которые создаются при прямом испарении обычной морской воды. Как отмечает М. Г. Валяшко, для образования месторождений калийных солей необходимо, во-первых, прогрессивное испарение больших, непрерывно пополняющихся масс океанической воды и изоляция главной части образующихся при этом маточных растворов от общей массы океанической воды, и, во-вторых, — образование достаточного слоя насыщенных калийными солями рассолов с открытой поверхностью, постоянно пополняющихся в течение всего периода испарения и образования отложений калийных солей.

Последовательность фиксации отдельных элементов при образовании солей может быть представлена следующим рядом (слева направо):



Солеродные бассейны могут быть не только морского происхождения. Они возникают также и в результате постоянного привноса речных солей в бессточные озера.

Химический состав соляных озер, возникших первоначально из морской воды, подвергается изменениям, происходит так называемая метаморфизация соляных растворов при взаимодействии с вмещающими породами и растворенными в проточных водах веществами. Еще Н. С. Курнаков различал два класса соляных озер: 1) класс морских, преимущественно сульфатных, и 2) класс материковых (обогащенных хлоридами) озер. В дальнейшем М. Г. Валяшко, развивая классификацию Н. С. Курнакова и учитывая данные о совместной растворимости веществ, выделил три основных химических типа соляных озер:

1. **Карбонатный, или содовый, тип.** Главные компоненты — CO_3^{2-} , $(\text{HCO}_3)^-$, SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} в пределах растворимости их карбонатов.

2. **Сульфатный тип.** Главные компоненты — SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , (K^+) , Mg^{2+} . Встречаются также ионы Co_3^{2-} и $(\text{HCO}_3)^-$ в пределах

растворимости кальциевых и магниевых солей. Ca^{2+} находится в пределах растворимости карбоната, бикарбоната и сульфата. Среди сульфатных рассолов выделяется два подтипа: сульфатно-натриевый и сульфатно-магниевый.

3. Хлоридный тип. Главные компоненты — Cl^- , Na^+ , (K^+) , Mg^{2+} , Ca^{2+} ; CO_3^{2-} и $(\text{HCO}_3)^-$ находятся в пределах растворимости кальциевых и магниевых солей, SO_4^{2-} — в пределах растворимости кальциевой соли.

Классификация М. Г. Валяшко удачно объединяет все соляные воды поверхности Земли и ее осадочной толщи. Не согласуются с ней только кислые воды, содержащие свободные соляную и серную кислоты. Они неустойчивы, возникают в специфических условиях, чуждых гипергенной зоне поверхности Земли, встречаются в вулканических районах — в термальных источниках и кратерных озерах.

ФОРМИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ОСАДКОВ

Геохимический круговорот углерода теснейшим образом связан с жизнью в зоне гипергенеза и идет двумя путями. Первый заключается в фиксации карбонатных ионов металлами с участием или без участия организмов. Это приводит к формированию мощных толщ карбонатных пород — известняков, доломитов, мергелей, илов Мирового океана. Второй путь связан с фиксацией углерода в процессе фотосинтеза.

В тканях растений и животных рождаются сложные бесчисленные соединения углерода, лежащие в основе жизни. Судьба остатков животных и растений в зоне гипергенеза связана с различными типами химических реакций, характеристика которых дается ниже.

Аэробный распад — происходит в присутствии свободного кислорода, является процессом, как бы обратным фотосинтезу. Конечными продуктами его остаются углекислота и вода. Гниение, дыхание и горение дают, в конце концов, общие продукты.

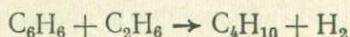
Анаэробный распад протекает при отсутствии или малом количестве свободного кислорода. Этот процесс (или комплекс процессов) более сложный. Он представляет собой особый вид внутреннего частичного сгорания. Кислород, присутствующий в первичных органических соединениях, комбинируется с углеродом в форме CO . Оставшийся углерод образует преимущественно сложные углеводороды.

Направление анаэробного разложения зависит от многих факторов: от состава исходного материала, его структуры, запаса свободной энергии, температуры, видов присутствующих бактерий. Кроме того, большинство органических веществ неустойчиво по своей внутренней природе. Как отметил Ю. А. Жданов (1968), в типичных органических молекулах всегда находятся углеродные атомы, заряженные противоположно, и углеродистые радикалы полярнопротивоположной природы. Используя термодинамические расчеты свободных энергий ряда органических соединений, Ю. А. Жданов показал, что они неустойчивы в условиях окислительной, восстановительной и гид-

ролитической среды. Все погребенные органические вещества горных пород мы должны рассматривать как метастабильные соединения, существующие в больших скоплениях только в определенных условиях.

Восстановление при органических реакциях приводит к тому, что содержание кислорода убывает, а водорода относительно возрастает.

В природных условиях протекает также *полимеризация*. Она заключается в том, что большие молекулы распадаются на малые, которые объединяются. Так, в живых растениях шестиуглеродные молекулы сахара соединяются, образуя крахмал и целлюлозу. Аминокислоты связываются в длинные цепи протеинов. Возможно, что часть нефтяных компонентов возникает в результате полимеризации простых углеводородов по схеме



Побочным продуктом является водород, противоположные процессы представляют собой *деполимеризацию*.

После отмирания организма весь сложный комплекс соединений углерода становится неустойчивым и подвергается быстрому окислению в условиях земной поверхности и водоемов с открытой циркуляцией. Накопление органических веществ происходит преимущественно в восстановительных условиях в форме ископаемых углей, горючих сланцев, нефти, а также в рассеянном состоянии среди многочисленных осадочных горных пород.

Угли и горючие сланцы являются полностью продуктами жизнедеятельности растительных и отчасти животных организмов. Наиболее благоприятные условия для их образования создаются в обширных прибрежно-морских, прибрежно-озерных и межгорных низменностях, где развиваются торфяные болота и водоемы со стоячей водой.

Накопление органической массы происходит либо в болотах в виде остатков наземных растений (гумусовые угли), либо в озерах в виде остатков планктона, пыльцы (сапропелевые угли), либо в лагунах в виде мелководных органических илов (горючие сланцы). Согласно генетической классификации Г. Потонье и М. Д. Залесского, выделяются три основные группы углей.

1. *Сапропелиты* — угли, возникающие в стоячих водоемах из остатков фитопланктона, который в ходе сезонного отмирания опускается на дно и образует сапропели. Ископаемые сапропели обычно однородны, с раковистым изломом. Среди сапропелитов выделяют богхеды, состоящие из неразложившихся водорослей, сапроколиты, для которых характерно сильное разложение водорослевой структуры, и кенели — сапропелиты с значительной примесью оболочек спор и гуминового вещества.

2. *Гумиты* — угли, образовавшиеся из остатков наземных растений.

3. *Липтобиолиты* — остаточные угли, возникшие из наиболее устойчивых растительных остатков — спор, кутикулы, смол и т. д.

Сапропелиты с высокой зольностью (свыше 50%) образуют горю-

чие сланцы. Они первоначально накапливаются преимущественно в морских прибрежных водоемах.

В целом формирование углей — сложный процесс, в котором можно выделить два этапа.

На первом этапе накапливается материнское вещество углей с последующим разложением и превращением растительных остатков под влиянием преимущественно биохимических процессов.

На втором этапе углистое вещество перекрывается толщей осадочных пород и углефицируется. Углефикация заключается в увеличении содержания углерода, уменьшении кислорода и летучих. Основным компонентом материнского вещества углей являются целлюлоза $C_6H_{10}O_5$ и лигнин (примерный состав $C_{12}H_{18}O_9$). В процессе углефикации они теряют H и O с последующей относительной концентрацией углерода (табл. 82).

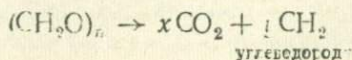
Нефть образована преимущественно из углерода и водорода. Содержание углерода колеблется от 8 до 87%, водорода — от 11 до 14, серы — от 0,1 до 5%. Содержание азота не превышает долей процента, за исключением некоторых видов нефтей. Нефть состоит из смеси метановых (алкановых), нафтеновых (циклановых) ароматических углеводородов, а также кислотных, сернистых и азотных соединений. Кислородные соединения серы представлены кислотами, фенолами, асфальтосмолистыми веществами. Сернистые соединения встречаются в виде сероводорода, сульфидов, тиофенов. Азотистые соединения представлены гомологами пиридина, гидропиридина, гидрохинолина. В нефтях находятся растворенные газы, главным образом углеводороды. Содержание газов иногда достигает 4%.

Таблица 82

Изменение углистого вещества
(по Ф. У. Кларку, массовые проценты)

Материал	С	H	N	O
Древесина	49,65	6,23	0,92	43,20
Торф	55,44	6,28	1,72	36,56
Лигнит	72,95	5,24	1,31	20,50
Бурый уголь	84,24	5,55	1,52	8,69
Антрацит	93,50	2,81	0,97	2,72

Родоначальный материал большинства нефтей отложился в морской среде. По всей вероятности, это был сапропель, который затем испытал ряд биохимических и неорганических химических процессов. Схематическое превращение органического вещества в углеводороды можно представить следующей реакцией:



Таким образом, часть углерода окисляется до CO_2 , а другая восстанавливается до углеводородов. Однако реальные превращения органического вещества в нефть происходят значительно сложнее под влиянием многих факторов.

Рассеянное органическое вещество в осадочных породах — наиболее распространенная форма органического вещества. В связи с напряженным характером жизни в биосфере Земли организмы (особенно микроорганизмы) проникают повсеместно, во все осадки и горные породы, возникающие в водной среде. Поэтому мы встречаем во многих глинах, сланцах, известняках, песках, песчаниках и почвах углистые образования и мелкие включения наиболее устойчивых органических образований. Можно считать, что общее количество рассеянного органического вещества в горных породах по своей массе значительно превышает массу углерода, сосредоточенную во всех каменноугольных и нефтяных месторождениях Земли. По подсчетам В. Даусона, в Гренвильской формации докембрия Северной Америки содержится больше углерода, чем во всех каменноугольных месторождениях мира.

Литература

- Валяшко М. Г. Закономерности формирования месторождений калийных солей. М., Изд-во МГУ, 1962.
- Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М., «Мир», 1968.
- Дегенс Э. Т. Геохимия осадочных образований. М., «Мир», 1967.
- Келлер В. Д. Основы химического выветривания. — В сб. «Геохимия литогенеза», М., ИЛ, 1963.
- Перельман А. И., Батулин С. Г. Миграционные ряды элементов в коре выветривания. — В сб. «Кора выветривания», вып. 4. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Перельман А. И. Геохимия ландшафта. М., «Высшая школа», 1966.
- Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов. М., «Недра», 1968.
- Страхов Н. М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М., Госгеолтехиздат, 1963.
- Страхов Н. М. К теории геохимического процесса в гумидных зонах. — В сб. «Геохимия осадочных пород и руд». М., «Наука», 1968.
- Wogheht H. Principles of oceanic salt deposition and metamorphism. Chemical Oceanography v. 2, Academic Press, London and New York, 1965.

Глава XI

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ МЕТАМОРФИЗМЕ

МЕТАМОРФИЗМ ГОРНЫХ ПОРОД

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

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

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

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

При контактовом метаморфизме не менее важную роль, чем термическое воздействие, играют легколетучие компоненты. При отделении газовой фазы от магматического расплава мобильные летучие компоненты увлекают из магмы нелетучие компоненты и их соединения и, будучи насыщенными ими, проникают во вмещающие породы, где происходит осаждение растворенных веществ.

Газово-жидкие эманации, функционирующие при контактовом метаморфизме, обладают большой растворяющей, проникающей и реакционной способностью. Особенно активные химические процессы протекают при образовании скарнов, где магматические эманации отдают вмещающим карбонатным толщам не только летучие компоненты, но и тяжелые металлы, растворенные в них. Известняки, играющие роль экрана, абсорбируют минерализаторы и становятся, таким образом, концентраторами определенных, чуждых им химических элементов. В качестве примера можно привести данные Т. Барта по концентрации веществ в карбонатных толщах района Осло при контактовом метаморфизме (табл. 83).

Не менее, если не более активно, чем в скарнах, геохимический аспект контактового метаморфизма выступает при процессах грейзенизации. В этом случае во вмещающих породах кислого состава отмечаются следующие привнесенные в них элементы: Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al, F, Cl, Be, Li, Sn, W, Mo, Bi, As, Cu. Они фиксируются в новообразованных минералах — турмалине, флюорите, берилле, касситерите, вольфрамите, молибдените, в ряде рудных и других минералов.

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

Вещества, концентрирующиеся в известняке при контактовом метаморфизме в районе Осло (по Т. Барту)

Металлы	Минералы
Fe	Андрадит, геденбергит, окислы, сульфиды
Zn, Cu, Pb	Сфалерит, халькопирит, галенит
Mn	Андрадит, геденбергит, родонит
Bi, Ag	Висмутин, галенит, сфалерит
Mo, W	Молибденит, шеелит
Co, As, Sb	Кобальтин, арсенопирит, висмутин
Be, Ce	Гельвин, везувинан, алланит (ортит)
Si	Силикаты и кварц
F, Cl, S	Флюорит, скаполит, сульфиды
B, P, Ti	Турмалин, аксинит, апатит

Следует отметить, что контактовые химические изменения охватывают не только вмещающие толщи, но и зоны внутри массивов изверженных пород. В результате главным образом ассимиляции вещества из вмещающих горных пород химический состав внешних частей интрузивных массивов отличается от внутренних частей. Эти зоны называются *эндоконтактами* в отличие от *экзоконтактов*, расположенных во вмещающих толщах.

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

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

В общем, оценивая динамометаморфизм с геохимической точки зрения, можно сказать, что он играет скорее вспомогательную роль, выступает как фактор общего метаморфизма, а не как самостоятельный вид.

3. *Региональный метаморфизм* — метаморфизм, обширно проявляющийся в пространстве и происходящий на глубинах под воздействием внутреннего тепла Земли. Он проявляется обычно на огромных

площах орогенных поясов, что дает право называть его также орогенным метаморфизмом (Н. Судовиков, 1964).

В результате горообразовательных процессов толщи горных пород первоначально попадают на значительные глубины в чуждую для них обстановку повышенных температур и давлений. Поскольку температура регионального метаморфизма обусловлена внутренним теплом Земли, а давление нагрузкой вышележащих толщ, то естественно, что интенсивность метаморфизма зависит от глубины погружения. Как известно, геобарический градиент составляет в среднем $27 \cdot 10^6$ Па/км, а геотермический колеблется от 10 до 100 град/км. В современных ор-



Рис. 58. Основные типы строения земной коры (по В. Е. Ханину, 1964) и схематическое положение верхней границы ультраметаморфизма

огенных поясах геотермический градиент равен 35—50, на платформах 15—35 и на щитах 10—15 град/км и менее.

Таким образом, при региональном метаморфизме только погружение толщ горных пород на некоторую глубину, без влияния магматических масс, создает благоприятные условия для нарушения в породах физико-химического равновесия и для их минерально-структурной перестройки. При значительных погружениях региональный метаморфизм переходит в ультраметаморфизм. В связи с этим возникает вопрос относительно глубины регионального метаморфизма и ультраметаморфизма.

По многочисленным экспериментальным данным, температура наиболее легкоплавкой из силикатных природных систем — гранитной эвтектики — при давлениях $2-3 \cdot 10^8$ Па лежит около 500°C . В земной коре эти термодинамические условия достижимы на следующих глубинах: в орогенных зонах — на глубинах около 10 км, под платформами — около 30 км, под щитами — на глубинах около 55 км.

Эти глубины соответствуют нижней границе нормальных метаморфических процессов, протекающих без переплавления вещества. Ниже этих глубин располагается зона ультраметаморфизма. Таким образом, очевидно, что региональный метаморфизм охватывает всю земную кору (или по крайней мере ее континентальную часть) до глубин в среднем 25—30 км. Глубина проявления нижней границы нормального метаморфизма (метасферы) в общих чертах обратно пропорциональна мощности земной коры (рис. 58).

Интенсивность метаморфических процессов определяется не только температурой и давлением. Не меньшую роль играют и летучие компоненты, присутствующие в породах в виде поровых растворов. Влияние поровых растворов на интенсивность метаморфизма сводится к следующему:

1. Поровые растворы — растворители и переносчики вещества.
2. Поровые растворы — химически очень агрессивные вещества и принимают активное участие в различных химических реакциях (например, образование гидроксилсодержащих минералов).
3. Часто летучие вещества играют роль катализаторов при различных процессах (химические реакции, кристаллизация и др.). Такова, например (как установлено Д. П. Григорьевым), роль фтора при кристаллизации амфиболов.

Следует подчеркнуть, что присутствие летучих компонентов ускоряет многие метаморфические процессы в миллионы раз, хотя их количество в кристаллических породах, как правило, незначительно и редко превышает 2—3% (массовых).

МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ МЕТАМОРФИЗМЕ

В геохимическом отношении чрезвычайно важно выяснить механизм миграции различных веществ в виде молекул, атомов и ионов.

Миграция в жидком состоянии. Вопросы миграции элементов в жидком состоянии при метасоматических процессах особенно детально были рассмотрены Д. С. Коржинским, который считал, что межгранулярная жидкость служит той средой, в которой происходит миграция вещества при метасоматозе. В зависимости от динамики среды выделяются два типа метасоматоза: диффузионной и инфильтрационный. При диффузионном метасоматозе поровые растворы остаются неподвижными. Это имеет место в случае отсутствия перепадов давления. При этом ведущим фактором метаморфизма (метасоматоза) выступает концентрация растворенного вещества: элементы (ионы, атомы, молекулы) мигрируют через неподвижные поровые растворы в сторону понижения концентрации.

При инфильтрационном метасоматозе миграция элементов происходит путем транспортировки их движущимся поровым раствором. Фильтрационный метасоматоз не имеет места при отсутствии более или менее значительных перепадов давления, обуславливающих течение жидкостей. Поэтому фильтрационная миграция происходит обычно в зонах дробления, расщепления, по микротрещинам и зонам тектонических нарушений. Эти условия, естественно, опреде-

ляются влиянием дислокационного метаморфизма на ускорение процессов метаморфизма вообще и метасоматоза в частности.

Важно подчеркнуть, что при миграции вещества во время метасоматических процессов не все элементы обладают одинаковой степенью подвижности. Д. С. Коржинский впервые ввел понятие о дифференциальной подвижности компонентов при метасоматозе и установил следующий ряд их подвижности (подвижность падает слева направо): H_2O , CO_2 , S, SO_3 , K_2O , Na_2O , F, CaO, O_2 , FeO, P_2O_5 , BaO, MgO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 . Что касается непосредственно самих элементов (металлов), то характерно, что наиболее подвижными оказываются ионы больших ионных радиусов и относительно малых зарядов.

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

В результате дифференциальной подвижности элементов при диффузионном и инфильтрационном метасоматозе растворенные вещества перемещаются на разные расстояния. Это приводит к возникновению так называемой *метасоматической зональности*.

Миграция в твердом состоянии протекает при высоких температурах без участия жидких поровых растворов, непосредственно путем диффузии через кристаллические решетки минералов. При критических температурах, близких к точке плавления, многие атомы кристаллической решетки переходят в возбужденное состояние. При дальнейшем повышении температуры это приводит к определенным перемещениям в кристаллической постройке, образованию дырок и дислокаций и, следовательно, к своеобразному перемешиванию атомов в твердом теле. Таким образом, диффузии в твердом состоянии способствует повышение температуры, и, как следствие этого, — появление дефектов структуры.

Описанный путь миграции имеет место главным образом в металлических решетках, но даже и в этом случае для нее характерны исклю-

Таблица 84

Перемещение атомов (см) в результате диффузии в твердом состоянии в течение 1 млрд. лет (по Г. Рамбергу)

Элемент в кристаллической решетке	Температура		Элемент в кристаллической решетке	Температура	
	227°C	527°C		227°C	527°C
Pb в Pb Au в Au	100 1	20 000 60	Th в W Pb в PbCl ₂	1 1	1 2000
Cu в Cu Ca в Ca	1 40	2 300	Cu в Ag ₂ S Ag в Cu ₂ S	200 000 100 000	400 000 200 000
C в Fe U в W	1 1	400 1	Mo в W Ag в Pb	1 10 000	1 100 000
Au в Pb	60 000	60 000			

чительно малые скорости. Скорости перемещения атомов некоторых металлов в металлических решетках представлены в табл. 84.

Как показывают данные табл. 84, перемещения, протекающие при диффузии в твердом состоянии, ничтожны. Этот путь миграции может приводить к образованию вторичных пленок замещения в минеральных зернах, но сколько-нибудь существенного геохимического эффекта не дает.

При изучении миграции элементов в процессе метаморфизма необходимо учитывать одно важное обстоятельство: направленность миграции в пространстве. Все авторы, изучающие химизм метаморфизма, приходят к выводу о миграции растворенных элементов из нижних коровых горизонтов в верхние, т. е. из областей интенсивного метаморфизма в области слабых его проявлений. Это относится в первую очередь к миграции легко подвижных элементов и соединений.

МЕТАМОРФИЗМ МИНЕРАЛОВ

Известно, что каждый минерал устойчив лишь в строго определенных интервалах температуры, давления и химизма среды. Если значения того или иного параметра среды выходят за критические для данного минерала пределы, происходит превращение этого минерала в другие более устойчивые при данных условиях минеральные виды. Таким образом, изменение одного или нескольких параметров среды при метаморфизме приводит в общем случае к изменениям физических и химических особенностей данного минерального вида, в частном случае — к смене минерального вида, т. е. к полному минеральному преобразованию. Изменения идут взрывоподобно и не ограничиваются только рамками минерального вида. Изменяется вся ассоциация, которая перестает быть устойчивой в данных условиях температур, давлений и концентраций.

За последние годы данные минералогии, геохимии, петрологии и экспериментальной петрографии позволили сделать одно заключение — химический состав минерала не является величиной постоянной, а меняется в определенных пределах, являясь функцией температур, давлений и концентраций вещества окружающей среды. Иначе говоря, состав минерала зависит от степени его метаморфизма. Рассмотрим несколько примеров, подтверждающих эту закономерность.

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

Альбит, наоборот, в условиях гранулитовой фации становится более неустойчивым. Даже кислые метаморфические породы гранулитовой фации становятся неустойчивыми и никогда не содержат чис-

того альбита, а плагиоклаз в них представлен андезином. Даже пертиты в полевых шпатах этой фации представлены не альбитом, а олигоклазом или олигоклаз-андезином.

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

2. Биотит, как известно, устойчив в очень широком интервале температур и давлений. Однако состав его не остается постоянным и далеко выходит за пределы теоретической формулы $K(Mg, Fe)_3 [Si_3AlO_{10}] \times (OH)_2$. А. Энгелем (1958) и А. Д. Великославинским (1965) доказаны значительные различия составов биотитов из разных фаций метаморфизма.

А. Маракушев показал изменение состава метаморфических биотитов в зависимости от состава вмещающих пород. В. В. Закруткиным (1968) были изучены 400 биотитов из амфиболитовой и гранулитовой фаций из различных районов земного шара. Результаты этих исследований, проведенных с использованием данных математической статистики, свидетельствуют о большой разнице составов биотитов различной степени метаморфизма. Отмеченные существенные различия обусловлены как различными концентрациями элементов во вмещающих породах, так и степенью метаморфизма биотита.

Так, при повышении степени метаморфизма в биотитах повышается содержание K, Al^{VI} , Ti и (Fe, Mg), но понижается содержание Na, Al^{IV} , Fe^{3+} и (OH) (рис. 59). При этом следует подчеркнуть, что изменения количеств некоторых элементов настолько стабильны, что могут служить критерием для решения обратной задачи — для определения степени метаморфизма биотита по содержанию этих элементов (например, K, Al^{VI} и Ti).

3. По образному выражению Н. А. Елисева (1959), амфиболы «по своей структуре похожи на губку, которая может поглощать разнообразные ионы». Действительно, в процессе метаморфизма происходит постепенное поглощение «губкой» амфибола разнообразных ионов. Это приводит к образованию разновидностей этого минерала, присущих каждой метаморфической фации: а) актинолит — фация зеленых сланцев, б) роговая обманка с примесью эденитовой молекулы — эпидот-амфиболитовая фация, в) обыкновенная роговая обманка — амфиболитовая фация, г) гаслингсит — гранулитовая фация.

Общая тенденция эволюции амфиболов при повышении степени метаморфизма заключается в замещении кремния алюминием. По-ви-

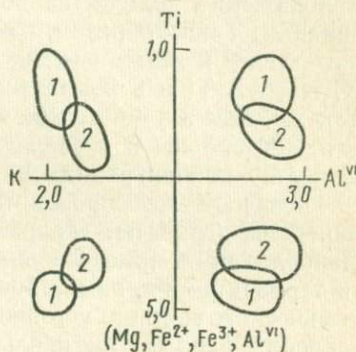
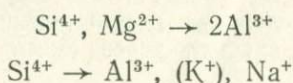


Рис. 59. Различие химического состава биотитов из гранулитовой (1) и амфиболитовой (2) фаций. Содержания элементов даны в формульных единицах в расчете на 24 (O, OH)

димоу, остальные превращения носят роль компенсационного изоморфизма, сопровождающего изоморфизм $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$. Изоморфизм, проходящий по общей схеме



влечет за собой повышение количества щелочей (Закруткин, 1967) и понижение количества двухвалентных металлов шестерной координации. Таким образом, изменения химизма амфиболов при повышении степени метаморфизма проявляются в повышении количеств K, Na, Al, Ti и в понижении количеств Si, (Mg, Fe), (OH) и Fe^{3+} . Так же, как и у биотитов, эти изменения химизма амфиболов достаточно стабильны и позволяют определять термодинамическую обстановку по концентрациям ряда элементов.

Подобным же образом ведут себя и другие породообразующие минералы (гранаты, калиевые полевые шпаты, кальцит и т. д.). Наиболее ярко приспособляемость химизма минералов к меняющимся термодинамическим условиям проявляется в минералах сложного химического состава, устойчивых в широком интервале температур и давлений (слюды, амфиболы, гранаты, полевые шпаты). Однако, как было показано А. Баддингтоном (1955), магнетит, находящийся в равновесии с ильменитом, также реагирует на повышение температуры и давления абсорбцией титана. Экспериментальные данные свидетельствуют о повышении содержания Al даже в таком химически простом минерале, как кварц.

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

Естественно, что в процессе метаморфизма происходит перераспределение не только ведущих элементов земной коры. В зависимости от степени метаморфизма в минералах изменяется содержание многих редких элементов, что также ведет к значительному общему геохимическому эффекту. Так, например, в роговых обманках амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций по сравнению с роговыми обманками (гастингситами) гранулитовой фации содержание Cr, Ni и Co значительно выше. Г. Де Вор (1955) на большом фактическом материале показал, что 1 км³ чистого горнблендита при повышении степени метаморфизма от амфиболитовой фации до уровня гранулитовой теряет названные элементы в следующих количествах: Cr_2O_3 —8 млн., NiO—4 млн., CoO—0,8 млн. т.

Аналогичные результаты получены для многих породообразующих минералов. Согласно этим данным, редкие элементы изменяют при метаморфизме свои концентрации в следующих минералах: плагиоклазах (Ba, Sr, Rb), биотитах (Ge, Y, Mn), гранатах (Ge, Y, Mn), пироксенах (Ti, Al).

Для выяснения степени насыщенности минералов теми или другими элементами в связи с разными условиями образования минералов было предложено понятие коэффициента аккумуляции:

$$R = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{k_i}{K_i}$$

где n — число элементов в определяемой группе,
 k_i — содержание элемента в данном минерале,
 K_i — кларк элемента в литосфере.

Иначе говоря, коэффициент аккумуляции n элементов — это среднее арифметическое кларков концентрации этих элементов.

Коэффициент аккумуляции дает возможность судить о некоторых самых общих положениях, особенно важных, когда речь идет о большом числе редких (малых) элементов. Так, например, изученные Д. Шоу (1964) более 40 моноклинных пироксенов из контактово-метаморфических (преимущественно скарнов) и магматических (базальтов) пород обнаруживают различную степень насыщенности малыми элементами (табл. 85). Как видно из данных таблицы, общая насыщенность малыми элементами пироксенов базальтов почти в 4,5 раза выше, чем пироксенов из скарнов.

Таблица 85

Сопоставление содержаний редких элементов и коэффициентов аккумуляции в двух пироксенах (по Д. Шоу, 1964)

Элемент	Скарн		Литосфера, 10 ⁻⁴ % (массовые)	Базальт		Элемент	Скарн		Литосфера, 10 ⁻⁴ % (массовые)	Базальт	
	содержание, 10 ⁻⁴ %	коэффициент аккумуляции		содержание, 10 ⁻⁴ % (массовые)	коэффициент аккумуляции		содержание, 10 ⁻⁴ %	коэффициент аккумуляции		содержание, 10 ⁻⁴ % (массовые)	коэффициент аккумуляции
V	89	6,84	13	—	—	V	16	0,16	100	570	5,70
Be	9	4,50	2	—	0,05	Zr	43	0,28	156	80	0,51
Ga	19	1,00	19	—	0,05	Mn	1500	1,50	1000	2800	2,80
Cr	15	0,15	100	300	3,00	Sc	2,6	0,17	15	200	13,33
Li	110	3,80	29	—	—	Y	23	0,58	40	90	2,25
Ti	260	0,03	10 000	3400	0,34	Sr	36	0,08	450	200	0,45
Ni	12	0,15	80	93	1,16	Pb	Сл.	0,33	15	—	—
Co	8	0,35	23	88	3,82	Ba	»	0,00	250	40	0,16
Cu	3,5	0,05	70	320	4,58	Rb	4,9	0,04	120	—	—

Полученные результаты являются данными самого общего порядка. В целях выявления разницы в содержаниях малых элементов для пироксенов, образованных в разной геологической обстановке, в данном примере было бы значительно рациональнее не усреднять общие результаты анализов, а выделить две группы элементов, характерных для определенной геологической обстановки. Так, на-

пример, если выделить кларки концентрации элементов, резко преобладающих в пироксенах скарнов, с одной стороны, а с другой — элементов базальтов, то картина резко изменяется (табл. 86). Данные таблицы позволяют сделать выводы о различиях конкретных геохимических процессов, протекающих при контактовом метаморфизме и при кристаллизации кислой магмы.

Таблица 86

Сопоставление коэффициентов аккумуляции двух пироксенов

Элементы	Коэффициенты аккумуляции		Элементы	Коэффициенты аккумуляции	
	пироксен из скарна, K_1	пироксен из базальта, K_2		пироксен из скарна, K_1	пироксен из базальта, K_2
В	6,84	0	Cr	0,15	3,00
Be	4,50	0,05	Ti	0,03	0,34
Ga	1,00	0,05	Ni	0,15	1,16
Li	3,80	0	Co	0,35	3,82
Pb	0,33	0	Cu	0,05	4,58
Среднее	3,29	0,02	V	0,16	5,70
$K_1 : K_2$	164		Sc	0,17	13,33
			Y	0,58	2,25
			Среднее	0,20	4,27
			$K_2 : K_1$		21

Тем не менее не следует принижать роль коэффициента аккумуляции. Получаемые посредством этой величины данные оказываются особенно важными при сравнении поведения различных элементов в минералах одной и той же породы. Этим путем были получены данные о концентрациях малых элементов в минералах одноименных пород. Оказалось, что наименьшей способностью концентрировать малые элементы характеризуются кварц и другие лейкократовые минералы. Цветные минералы насыщены ими в значительно большей степени. И, наконец, магнетит обладает исключительной способностью концентрировать малые элементы (даже с учетом того, что он содержит только элементы с малыми и средними ионными радиусами, а элементы с крупными ионными радиусами практически не входят в его состав).

О РОЛИ МЕТАМОРФИЗМА В ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ ВЕЩЕСТВА ЗЕМНОЙ КОРЫ

Степень метаморфизма находится в зависимости от глубины погружения первичных толщ в недра земной коры. В связи с этим приобретает большую важность следующий аспект метаморфизма: являются ли отмеченные выше многочисленные факты изменения химического состава как отдельных минералов, так и минеральных систем результатом перераспределения химических элементов в пределах каких-то ограниченных в пространстве геологических тел (пласты, пачки, массивы) или они являются отражением более широкого процесса, отражением общей дифференциации вещества литосферы? Иными сло-

вами, имеет ли метаморфизм (в широком смысле) локальное значение или же он является одним из процессов, обуславливающих дифференциацию вещества в планетарных масштабах?

К сожалению, фактический материал по химическому составу метаморфических толщ в планетарном масштабе хотя и обилен, но еще далеко не достаточно систематизирован. Однако даже те данные, которые известны в настоящее время, позволяют сделать определенный вывод: весь комплекс метаморфических процессов имеет своим геохимическим следствием направленную дифференциацию вещества земной коры (рис. 60).

Если такой вывод действительно справедлив, то породы различных фаций метаморфизма должны отличаться своим общим химическим составом. Для выяснения этого вопроса в последние годы были проведены исследования, позволившие дать положительный ответ. Так, например, в 1966 г. были изучены с точки зрения общего состава метаморфические породы амфиболитовой и гранулитовой фаций Аляски. Обнаружены были довольно резкие различия в химическом составе пород различной степени метаморфизма в пределах района. Породы гранулитовой фации

в сравнении с продуктами метаморфизма амфиболитовой фации значительно обогащены Al_2O_3 , CaO , TiO_2 и обеднены K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 , SiO_2 . Изменения содержаний MgO и FeO незакономерны.

Аналогичные сопоставления были проведены в СССР (Закруткин, 1968) для метаморфических толщ Анабарского, Украинского, Гвинейско-Либерийского и Туарегского щитов. Полученные результаты совпали с результатами по Аляске. Они показали обогащенность метаморфитов гранулитовой фации теми же элементами.

Проблема воды и водных растворов до сих пор считается одной из кардинальных проблем метаморфизма. В связи с этим исключительный интерес представляют данные П. Эскола о дегидратации метаморфических пород при прогрессивном метаморфизме. В докембрии Фенноскандии было определено содержание H_2O в породах трех фаций. При этом были получены следующие величины: в фации зеленых сланцев

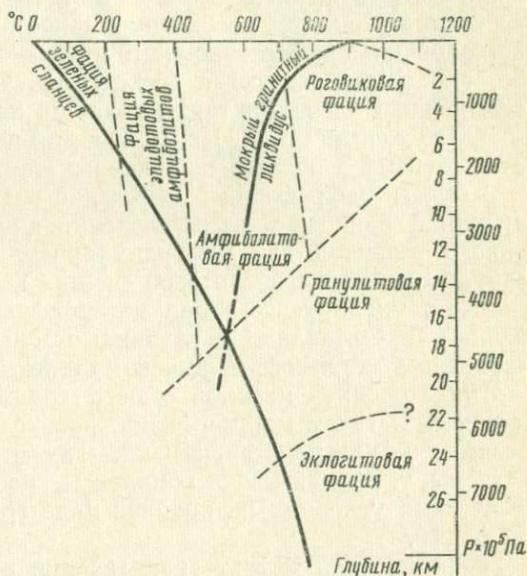


Рис. 60. Схема метаморфических фаций (по Дж. Розенквисту, 1952)

пев — 3,15%, амфиболитовой фации — 0,33, гранулитовой фации — 0,35% H_2O .

Таким образом, гранулиты в процессе своего метаморфизма потеряли около 3% воды. Для того чтобы представить масштаб процесса дегидратации, следует напомнить, что 1% водных растворов составляет в 1 км³ гнейса около $2,7 \cdot 10^7$ т.

Данные П. Эскола дают представление не только о масштабе явления, но и указывают на вероятный способ миграции элементов, выделяющихся при прогрессивном метаморфизме в виде водных растворов, мигрирующих в случае разности давлений на значительные расстояния. При этом необходимо напомнить, что движение водных растворов при прогрессивном метаморфизме в общем всегда направлено, т. е. растворы всегда восходящие. Следовательно, и миграция растворенных элементов также является направленной и приводит к выносу элементов (Si, K, Na, H, O и др.) из областей высокой степени метаморфизма в области пониженных температур и давлений.

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

Чтобы оценить масштаб общего геохимического процесса, являющегося следствием метаморфизма, необходимо учесть явление гранитизации и ультраметаморфизма. Последние протекают в области катазоны, т. е. охватывают комплексы, располагающиеся в термодинамических условиях по крайней мере гранулитовой и амфиболитовой фаций.

Геохимический эффект гранитизации очевиден. Как было убедительно показано Н. Судовиковым (1950, 1964), Д. С. Коржинским (1952), Г. Рамбергом (1952), огромные массы относительно легко подвижных компонентов (в первую очередь таких, как Si, K, H, O, и в меньшей степени Na) мигрируют из глубинных зон литосферы в более высокие горизонты. Г. Рамберг вполне определенно указывает на породы гранулитовой фации, как на источник вещества для мигрирующих вверх метаморфических растворов. Таким образом, в результате региональных метаморфических процессов происходит геохимическая дифференциация вещества литосферы: нижние горизонты обедняются Si, K, H, O, Na и, следовательно, относительно обогащаются малоподвижными фемическими элементами Mg, Fe, Ti и также Al. Следует подчеркнуть, что геохимическая дифференциация осуществляется далеко не только в результате циркуляции межгранулярных растворов. Не меньшую, если не большую, роль играет палингенезис (анатексис), т. е. выплавление магмоподобных расплавов в результате ультраметаморфизма, но количественное сравнение этих процессов еще не проведено.

Возникающие при ультраметаморфизме магматические расплавы гранитоидного состава (как наиболее легкоплавкие) поднимаются в

верхние коровые горизонты и также приводят к миграции огромных количеств легких гранитофильных элементов. Миграция элементов в процессе гранитизации и их перемещение при интродуировании анатектических магматических масс приводят к весьма значительному геохимическому эффекту. Оценить этот эффект точно количественно мы пока не имеем возможности, так как точных количественных данных по процессам гранитизации нет.

Однако можно представить их планетарные масштабы, если учесть данные по пространственному расположению геоизотерм и геоизобар, соответствующих давлениям и температурам начала гранитизации и палингенезиса (анатексиса). Схематически это можно представить диаграммой Дж. Розенквиста (рис. 60). Область анатектических расплавов (и тем более гранитизации) лежит на линии нормального геотермического градиента, правее и ниже точки ее пересечения с кривой мокрого гранитного ликвидуса. Иными словами, область, ограниченная координатами $T > 550^{\circ}\text{C}$ и $P \geq 4 \cdot 10^8$ Па (что соответствует экспериментальным данным по плавлению гранита, Горансон, 1938, Н. Хитаров, 1971, Г. Винклер, 1960, и др.), соответствует глубинам от 12 минимально (метаморфизм напряженных орогенических зон) до 23—25 км и более. Если учесть сводку новых данных по замерам тепловых потоков (Деменицкая, 1967) и возможные колебания величины геотермического градиента от 0,01 до 0,1 град/м, то станет очевидным, что температурная область возможных анатектических расплавов распространена в земной коре повсеместно, а глубина залегания ее верхней границы варьирует от 5,5 до 55 км.

Таким образом, метаморфизм и его крайнее проявление — ультраметаморфизм приводят к чрезвычайно интенсивной миграции элементов, протекающей в масштабах по крайней мере континентальной части земной коры. Многие авторы считают именно метаморфизм причиной дифференциации вещества земной коры на гранитный и базальтовый слон. Во всяком случае, метаморфизм является одним из главных звеньев общепланетарных геохимических циклов — необходимым этапом векового круговорота многих веществ в истории земной коры. С этапом метаморфизма связано образование многих рудных месторождений и поэтому выяснение связи крупных концентраций металлов со всеми особенностями явлений метаморфизма представляет собой первоочередную проблему геологической науки.

Литература

- Закруткин В. В. Сравнительная характеристика амфиболов из пород амфиболитовой и гранулитовой фаций. «Геология и геофизика», 1961, № 1.
- Закруткин В. В., Григоренко М. В. Титан и щелочи в амфибололах при метаморфизме. Доклады АН СССР, т. 173, № 4, 1967.
- Закруткин В. В. Об эволюции амфиболов при метаморфизме. Записки ВМО, ч. 97, № 1, 1968.
- Закруткин В. В. Об эволюции химизма биотитов при метаморфизме. «Геология и геофизика», 1968, № 6.
- Елисеев Н. А. Метаморфизм. Л., Изд-во ЛГУ, 1960.
- Коржинский Д. С. Гранитизация как магматическое замещение. Известия АН СССР, сер. геологич., 1952, № 2.

- Природа метаморфизма. Под ред. У. С. Питчера и Г. У. Флинна. М., «Мир», 1967.
- Судовиков Н. Г. Метасоматические граниты. Л., «Вестник ЛГУ» (геология), 1950.
- Судовиков Н. Г. Региональный метаморфизм и некоторые вопросы петрологии. Л., Изд-во ЛГУ, 1964.
- De Vogele G. The role adsorbition in the fractionation and distribution of elements. Journal of Geology 63, 159, 1955.
- Laffite P. Introduction a l'etude des roches metamorphiques et des gites metallifere. Masson et C. Paris, 1957.
- Ramberg H. Origin of metamorphic and metasomatic rocks, 1952.
- Rosenquist J. T. The metamorphic and facies and the feldspar minerals. Univ. Bergen Arbok, 4, 1952.
- Shaw D. Interpretation geochemique des elements en traces dans les roches cristallines. Masson et C, Paris, 1964.

Глава XII

ХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ЗЕМЛИ

ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Химическая эволюция Земли — часть великой химической эволюции космоса. Глубокое изучение свойств вещества, радиоактивности земного, лунного и метеоритного материала, природных ядерных процессов, развитие геохимии изотопов в настоящее время упорно указывают на то, что мы должны считаться с теми течениями научной мысли в области космогонии, которые основаны на идее образования и преобразования элементов в эволюции космических систем.

В недалеком прошлом геологи, исходя из выводов канто-лапласовской гипотезы, искали следы огненно-жидкого состояния Земли и последующего ее охлаждения в наиболее крупных геологических явлениях — тектонических движениях и магматических процессах. С открытием радиоактивности и изучением ее распространения необходимость в предположении огненно-жидкого начала нашей планеты отпала. Но сейчас можно и нужно идти дальше в глубину космических эпох. В настоящее время геохимии, приобретая все более прочную экспериментальную почву для научных обобщений, могут и должны искать в веществе Земли следы далеких космических процессов. Эти следы мы видим в явлениях естественной радиоактивности, в процессах спонтанного деления тяжелых ядер, в застывших соотношениях ряда стабильных изотопов и, наконец, в общей картине атомной распространенности. Таким образом, изотопные соотношения представляются нам как бы *историческими документами*, позволяющими реставрировать космическую историю земного вещества.

Условия атомно-ядерных превращений для нас становятся все более известными. Последние достижения в области геохимии изотопов, ядерной физики и технологии, астрофизики и космохимии позволяют по-новому подойти к реставрации истории вещества Земли. История химических элементов до наступления геологической исто-

рии становится принципиально доступной для познания. Уже сейчас можно говорить о том, что она заключалась в последовательной смене различных процессов синтеза легких, средних и тяжелых атомных ядер, непосредственно предшествовавших формированию протопланетного материала, из которого возникла Земля.

В туманной дали эпохи формирования плоской составляющей нашей Галактики исходный материал для построения космических скоплений был, вероятно, представлен водородом, доминирующим и поныне в космохимии Вселенной.

Естественный синтез изотопов шел по последовательному пути построения сначала легких, потом средних и затем тяжелых атомов, включая трансурановые.

Основную массу Земли, метеоритов и планет составляют немногие элементы: С, О, Na, Mg, Al, Si, S, К, Са, Ti, Mn, Fe, Ni. Изотопы их сформировались, вероятно, как продукты синтеза водородно-гелиевого, альфа-процесса, равновесных термоядерных реакций и определили впоследствии состав главной массы земного шара. Все остальные элементы, вместе взятые, составляют лишь малую часть массы планеты.

Дальнейшая стадия процессов нейтронного захвата была весьма важна в том отношении, что при ней были сформированы изотопы элементов с $A > 60$ и в том числе все сейчас существующие β -активные естественные радиоизотопы.

Прямым следствием процессов нейтронного захвата, прошедшего непосредственно перед обособлением Солнца от остального протопланетного материала, было образование многочисленных радиоактивных изотопов. Возникновение изотопов трансвисмутовых элементов неизбежно протекало в условиях r -процесса, поскольку в радиоактивных рядах имеются недолговечные изотопы, цепь возникновения которых могла осуществляться только при быстром и мощном потоке нейтронов.

Судя по накоплению радиогенного ксенона и ксенона от осколочного деления трансурановых изотопов в метеоритах, интервал времени между окончанием ядерного синтеза и началом образования Земли не превышал 200 млн. лет.

Современный уровень знаний в области астрофизики и космохимии позволяет нам сформулировать следующие выводы.

1. Вещество Земли в прошлом прошло стадию звездной эволюции, в которую совершались процессы синтеза легких, средних и тяжелых химических элементов.

2. Близость относительной распространенности атомов Солнца, Земли и метеоритов указывает на их общую судьбу в ядерном синтезе. Последующие различия в составе оказались связанными с разного рода процессами дифференциации вещества.

3. Современная радиоактивность Земли — закономерный результат ядерной эволюции ее вещества в космических (звездных) условиях — отражение процессов быстрого нейтронного захвата в эпоху, непосредственно предшествовавшую дифференциации вещества на Солнце в протопланетный материал.

4. Процессы синтеза путем нейтронного захвата (n, γ) неизбежно привели к образованию изотопов, максимально богатых нейтронами. Среди этих изотопов имелись относительно недолговечные. Часть из них сохранилась в планетную стадию развития солнечной системы в дифференцированном материале планет и метеоритов.

5. В настоящее время можно нарисовать лишь общую схему допланетной истории вещества Земли. Детальное изучение ее — задача будущего.

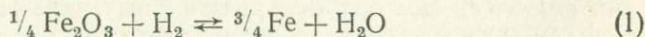
ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЗЕМЛИ

Рождение нашей планеты диктовалось не только законами механики, которые были использованы во многих космогонических гипотезах, но было также неразрывно связано с физико-химическими свойствами элементов и термодинамическими условиями их конденсации в планетные и астероидальные тела солнечной системы.

В процессе становления вещества Земли первой была звездная стадия, в которую проходил синтез химических элементов. Следующая стадия знаменовалась образованием протопланетной солнечной туманности в виде газового диска, совпадающего с солнечным экватором. Возникновение этого диска неизбежно было связано с расширением звездного вещества (первичного Солнца) и его охлаждением до температур, позволяющих образование молекул, химических соединений и металлических фаз.

Вероятно, под влиянием лучевого давления яркого первичного Солнца газовые компоненты первичного диска были преимущественно отброшены в периферические области системы, где из них возникли гигантские планеты типа Юпитера, Сатурна, Урана, Нептуна, состоящие главным образом из газов.

Твердые пылевые частицы, по всей вероятности, возникли при охлаждении газовой туманности за счет окисления химически активных металлов и состояли из металлического железа, окислов и силикатов. Термохимические расчеты, выполненные В. Латимером (1950) и Г. Юри (1952), позволили выяснить условия окисления железа в пылевой фазе первичной туманности солнечного состава. При этом имело место основное химическое равновесие следующего вида:



$$K = \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 \quad (2)$$

В солнечной туманности константа равновесия K фиксирует относительное распространение водорода и кислорода. Отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ равно $2 \cdot 10^{-3}$. Константа равновесия K , как известно, связана с изменением свободной энергии системы следующим уравнением:

$$\Delta Z = -RT \ln K. \quad (3)$$

ΔZ определяется по термохимическим данным, K равно отношению $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ в солнечном веществе. Отсюда нетрудно вычислить температуру равновесия реакции 1, которая оказывается равной 120°C (или

~400 K). Ниже этой температуры железо окисляется до магнетита, а выше происходит восстановление и образование металлического железа. Однако в процессе конденсации протопланетного вещества могли также возникнуть силикаты железа. В этом случае, как показал Р. Мюллер (1964), восстановление железа из силикатов до металла должно было происходить при температуре свыше 850°C (1120 K). В протопланетном веществе, естественно, должны были также возникнуть окислы и силикаты других химически активных элементов — SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , CaO , Na_2O , TiO_2 , MnO и др., которые составили пылевую компоненту первичной туманности. Из окислов и, возможно, силикатов образовались путем сгущения и аккумуляции планеты земного типа и астероиды, давшие впоследствии начало метеоритам.

Формирование химического состава Земли было связано с определенными физико-химическими процессами в протопланетной газовой туманности и, естественно, явилось вариантом более общего процесса конденсации, аккумуляции и последующего радиогенного нагрева планет земного типа и астероидов.

По широко распространенному мнению, основанному на космохимических данных, первичный материал, который впоследствии пошел на построение планет земного типа, был близок к веществу углистых хондритов типа I. Хондриты по соотношению многих элементов весьма сходны с солнечным веществом. Они содержат углерод в разных формах, повышенное количество связанной воды, а также газов.

Перед нами возникает вопрос, произошло ли формирование первичного вещества с образованием металлической фазы *до возникновения самих планет*, получили ли они в «готовом» виде вещество соответствующего состава из определенного участка протопланетного диска или же первоначальные планеты *имели одинаковый химический состав*, изменившийся впоследствии в связи с различным нагревом планет и, следовательно, разной степенью восстановления железа?

В свете современных данных первый путь становления химического состава планет был более вероятен и имел решающее значение. Второй путь принципиально не исключен, а для некоторых элементов сохраняет свое значение и до сих пор, но в целом он имел второстепенное значение.

Чтобы представить себе пути химической эволюции протопланетного вещества, необходимо учесть распределение всех химических элементов в изученных химически телах солнечной системы, проследить их миграцию в прошлом и выявить закономерности, которые могут быть истолкованы с точки зрения химических законов.

Мы уже подчеркивали, что имеется определенная пространственная закономерность в составе внутренних планет: ближайšie к Солнцу планеты содержат бóльшую пропорцию металлической фазы, чем планеты более отдаленные (см. рис. 18).

Принципиально важное значение имеет закономерность распределения ряда химических элементов в изученных метеоритах и в оболочках Земли. Оказалось, что около $1/3$ элементов периодической

системы Д. И. Менделеева обнаруживают заметный недостаток в материале Земли, Луны и хондритов по сравнению с их распространением в углистых хондритах типа I (рис. 61). По Дж. Ларимеру (1967), их можно разделить на элементы нормальной недостаточности, содержание которых относительно вещества углистых хондритов типа I в 2—10 раз меньше, и элементы резкой недостаточности, содержание которых в 10—1000 раз меньше. К первым относятся Na, K, Rb,

I	II	III	IV	V	VI	VII					I	II	III	IV	V	VI	VII		
																		H	He
Li	Be	B												C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	Al	Si	P												S	Cl	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	Tl	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U														

Рис. 61. Дефицитные элементы вещества Земли и обычных хондритов: 1 — элементы нормальной недостаточности (0,5—0,1); 2 — элементы аномальной недостаточности (0,1—0,001) относительно материала углистых хондритов типа I

Mn, Cu, Ag, Au, Ga, Ge, Sn, As, Sb, Se, S, F, Cl, ко вторым — U, Cs, C, N, Zn, Cd, Hg, In, Te, Pb, Bi, I, He и др. Данные по атомному распространению (относительно 10^6 атомов кремния) недостаточных элементов см. в табл. (см. гл. III). Сравнение атомной распространенности этих элементов в углистых хондритах типа I, обычных хондритах, ультраосновных породах Земли и земной коре представлено на рис. 62.

Если проанализировать данные по химическому составу земной коры, то станет очевидным, что, за исключением щелочных металлов Na, K, Rb, Cs и Sb, Pb, Tl, для нее также характерен недостаток многих химических элементов по сравнению с веществом углистых хондритов типа I. Земная кора является дифференциатом наиболее легких веществ мантии Земли и, естественно, отличается относительным богатством щелочных металлов. В значительно большей мере химический состав Земли (точнее ее силикатной мантии), составляющий $\frac{2}{3}$ ее массы, выражают ультраосновные породы Земли — наиболее вероятные аналоги мантии.

Данные рис. 62 свидетельствуют о том, что недостаточные элементы являются одними и теми же для мантии Земли и обычных хондритов. Причем для мантии Земли отмечается особенно резкий дефицит S, Se, Te, Hg, относительное распространение которых меньше 0,001 по сравнению с веществом углистых хондритов типа I.

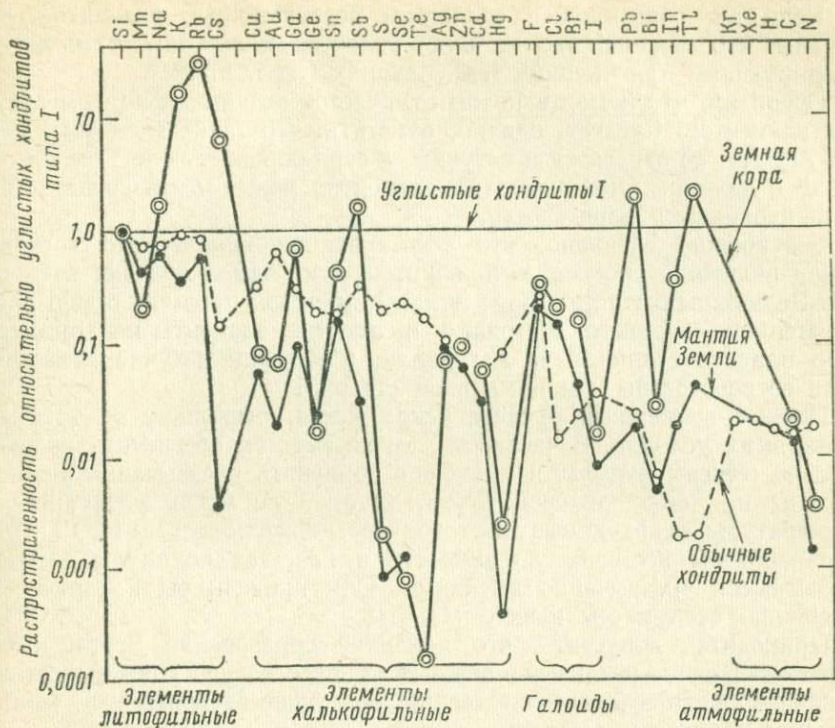


Рис. 62. Распространённость некоторых элементов в земной коре, ультраосновных породах и обычных хондритах по отношению к материалу углистых хондритов типа I

Таблица 87

Классификация некоторых элементов по их летучести из основного силикатного расплава при восстановительных условиях (по А. Рингвуду)

Нелетучие	Летучие	
	элементы	вероятные летучие соединения
Оксифильные элементы Be, B, Mg, Al, Si, P Ca, Sc, Ti, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, TR, Hf, Ta, Th, U	H, C, N F, Cl, Br, I S, Se	H ₂ O, CO, N ₂ Галоиды Гидриды
Сидерофильные элементы Fe, Co, Ni V, Cr, Mn, Cu, Ag, Au	Li(?), Na, K, Rb, Cs Zn, Cd, Hg, Tl, Pb, As, Sb, Bi, Te Ga, Ge, Sn, In	Элементы » Окиси, сульфиды
Mo, Sn(?), W, Ru(?), Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt		

Примечание. Cu, Ag, Au при отсутствии серы ведут себя как сидерофильные элементы.

Если мы обратимся к свойствам недостаточных элементов, то увидим, что большинство из них относится к летучим, т. е. легко мигрирующим при высоких температурах (табл. 87).

Очевидно, что Земля в целом отличается резким дефицитом летучих элементов. Следует, однако, отметить, что такие элементы, как Cu , Ag , Au , не относятся к летучим, а сера образует нелетучее соединение с железом. Дефицит этих элементов может быть связан с их концентрацией в ядре Земли.

Совершенно очевидно, что формирование химического состава Земли включало процесс, который привел к *потере летучих* элементов. Возможны были два пути: Земля в прошлом прошла стадию расплавленного горячего состояния и летучие элементы испарились, либо планета возникла из материала, в котором летучие элементы были сосредоточены в минимальной степени.

Первый возможный процесс исключается, поскольку он требует нереальных условий. В частности, он не смог бы обеспечить *разную степень потери летучих* и не может объяснить чрезвычайно резкий дефицит на Земле тяжелой ртути, которая не могла улетучиться. Температуры, необходимые для того, чтобы тяжелые атомы Hg , Tl , Pb приобрели бы космическую скорость и навсегда покинули Землю, оказываются чрезвычайно высокими. Они привели бы к взрыву и рассеянию всей массы нашей планеты.

Приходится допустить, что накануне образования Земли имел место совершенно реальный и важный процесс конденсации вещества. Конденсировались (преимущественно) нелетучие элементы и в минимальном количестве летучие.

Таким образом, *формирование химического состава Земли как планеты в целом произошло до ее образования* в результате дифференциации протопланетного солнечного газа.

Если повышение температуры открытой системы приводит к повышению потерь летучих, то понижение температуры раскаленной газовой смеси вызывает последовательную конденсацию сначала нелетучих тугоплавких соединений, затем трудно летучих и в самом конце наиболее летучих элементов. Процесс конденсации горячего газа солнечного состава был количественно изучен и рассчитан по уравнениям химической термодинамики Дж. Ларимером. Более поздние расчеты выполнены Л. Гроссманом (табл. 88).

Данные таблицы характеризуют последовательность конденсации элементов и их соединений в ходе понижения температуры солнечного газа и при падении давления, которые имели место в первичной газовой туманности, порожденной Солнцем (согласно расчетам А. Камерона). Очевидно, что конденсация элементов и их простейших соединений в виде окислов, силикатов, сульфидов проходила в определенном закономерном порядке. В метеоритах соединения, соответствующие главным минералам, конденсировались в следующем порядке: металлическое железо, металлический никель, пироксен, оливин, троилит. Таким образом, первыми конденсировались в капли расплава железо, никель и силикаты, в которых вошли наиболее распространенные элементы O , Si , Fe , Mg , Ca , Al , затем сульфиды и последними

Последовательность выделения элементов и соединений при охлаждении
солнечного вещества при общем давлении 10^3 Па
(по Л. Гроссману)

Фаза	Состав	Температура конденсации, К	Температура исчезновения, К
Корунд	Al_2O_3	1758	1513
Перовскит	$CaTiO_3$	1647	1393
Мелилит	$Ca_2Al_2SiO_7 - Ca_2MgSi_2O_7$	1625	1450
Шпинель	$MgAl_2O_4$	1513	1362
Металлическое железо	Fe	1473	
Диопсид	$CaMgSi_2O_6$	1450	
Форстерит	Mg_2SiO_4	1444	
Анортит	$CaAl_2Si_2O_8$	1393	
Энстатит	$MgSiO_3$	1349	
Эсколаит	Cr_2O_3	1294	
Металлический кобальт	Co	1274	
Алабандин	MnS	1139	
Рутил	TiO_2	1125	
Щелочной полевош шпат	(Na, K) $AlSi_3O_8$	1000	
Троилит	FeS	700	
Магнетит	Fe_3O_4	405	
Лед	H_2O	200	

при отрицательных температурах ($^{\circ}C$) конденсировались такие летучие вещества, как вода и ртуть. Капли силикатного материала остывали, проходили стадию кристаллизации и превращались в твердые тела — шаровидные частицы. В высшей степени вероятно, что хондры большинства каменных метеоритов являются прямыми остатками капель, возникших в процессе конденсации солнечного газа.

Можно представить, что материал Земли, внутренних планет и каменных метеоритов возник путем конденсации из остывающего солнечного газа двух фракций: высокотемпературной (температура конденсации 2000 — 1300 К), состоящей из хондр, металлических зерен, лишенных летучих и низкотемпературной фракции (температура конденсации 1300 — 200 К), сохранившей значительную часть летучих (углистые хондриты типа I). Вблизи от Солнца остывание первичного газа происходило медленно, а дальше от него — быстрее, поэтому расположенные ближе к Солнцу внутренние планеты возникли путем сгущения (аккреции) высокотемпературной фракции конденсатов с минимальной долей низкотемпературной фракции. Дальше от Солнца, в области между Марсом и Юпитером, в так называемом астероидальном кольце, формировались родоначальные тела метеоритов, преимущественно хондритовые астероиды, в которых пропорция низкотемпературной фракции конденсатов была большей и в целом возрастала к периферической части кольца. В самых краевых частях этого кольца происходила конденсация при быстром охлаждении всех веществ.

Это привело к ведущей роли низкотемпературной фракции и формированию состава вещества типа углистых хондритов, почти полностью сохранивших атомные соотношения Солнца. Наконец, самые далекие от Солнца внешние планеты (Юпитер, Сатурн, Уран и Нептун) возникли почти целиком из неразделенного и нефракционированного солнечного вещества, сохранив в своем составе газы (сведущим значением Н) в качестве главной составной части.

Таким образом, согласно развитым выше представлениям, основанным на данных космохимии, метеоритики и термодинамики, формирование химического состава планет происходило в два этапа. Первый этап знаменовался охлаждением газового диска и конденсацией части его вещества в жидкие капли, затем частицы (застывшие капли). Таким способом возникла неустойчивая и химически неоднородная вследствие разности скорости остывания в зависимости от расстояния от Солнца газопопылевая туманность. Второй этап выразился в аккумуляции конденсированных частиц — пылевой составляющей протопланетного диска — в отдельные сгустки — протопланеты. Можно полагать, что эти два этапа не были резко отделены друг от друга во времени. Более вероятно, что аккумуляция в отдельных частях протопланетного диска началась тогда, когда конденсация еще не завершилась в разных его участках. Ближайшие к Солнцу внутренние планеты земного типа образовались в результате сгущения преимущественно высокотемпературной фракции с значительной пропорцией металлического железа. Ближайший к Солнцу Меркурий

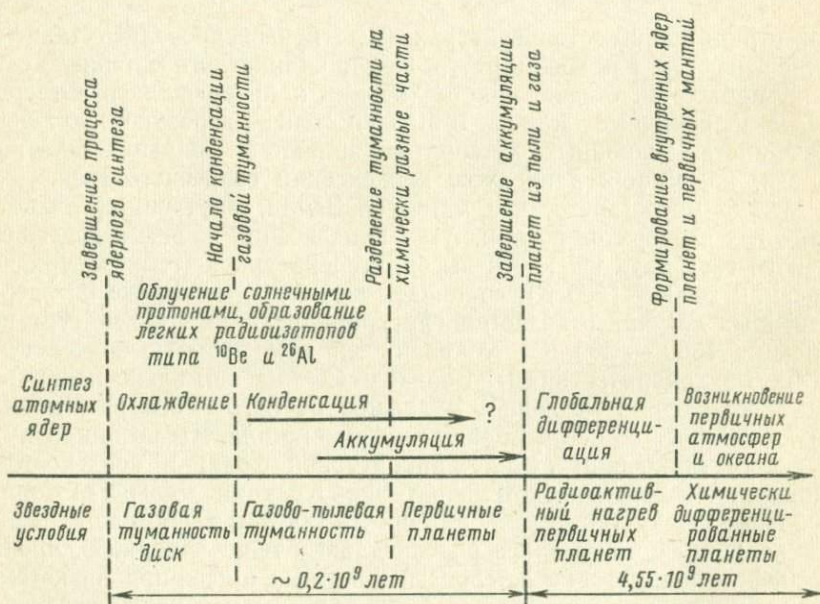


Рис. 63. Хронологическая последовательность событий в солнечной системе после окончания процессов ядерного синтеза

(см. рис. 18) состоит на $\frac{2}{3}$ из металлического железа, а самая отделенная от Солнца из внутренних планет Марс, — вероятно, на $\frac{1}{4}$ из металлического железа.

Дж. Лаример и Э. Андерс, исходя из данных по химическому фракционированию метеоритного вещества, рассчитали скорость остывания газовой туманности и ее конденсации в двух вариантах: первый вариант быстрого остывания без учета солнечного нагрева, второй вариант — с участием солнечного нагрева. По первому варианту весь процесс охлаждения и конденсации солнечной туманности в той ее части, где формировалось вещество метеоритов, занял не более 10 000 лет. По второму варианту процесс проходил медленно, в течение примерно 1 млн. лет. В области внутренних планет остывание шло еще медленнее ввиду сильного солнечного нагрева и длилось, вероятно, до 2—5 млн. лет.

Земля возникла путем сгущения преимущественно высокотемпературной фракции с значительным количеством металлического железа.

Общая хронологическая последовательность событий в солнечной системе после окончания процессов ядерного синтеза представлена на рис. 63.

ОБРАЗОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ГЛУБИННЫХ ОБОЛОЧЕК ЗЕМЛИ

Земля как первичная планета возникла путем сгущения пылевого материала при температуре ниже точки его плавления 4,6 — 4,8 млрд. лет тому назад. Ранние стадии ее развития по всем данным знаменовались процессом ее общепланетарной химической дифференциации, которая привела к образованию центрального ядра и обволакивающей его первичной силикатной мантии. Образование алюмосиликатной коры океанического и континентального типов относится к более поздним событиям, связанным с физико-химическими процессами в самой мантии.

Относительно общепланетарной первичной химической дифференциации Земли можно высказать два предположения:

1. Земля в результате радиоактивного нагрева прошла стадию химической дифференциации с выплавлением масс жидкого железа в верхних горизонтах, которое вследствие своей тяжести прорвало в одном каком-либо месте вязкие силикатные массы и опустилось к центру Земли, образовав ядро.

2. В процессе формирования Земли путем сгущения высокотемпературной фракции конденсатов солнечного газа сначала аккумуляровались преимущественно частицы (капельки) железа, которые образовали ее внутреннюю часть, а затем силикатные частицы (соединения), образовавшие первичную мантию.

Рассмотрим оба варианта. Согласно первому варианту Земля возникла как относительно химически однородный шар. Она представляла собой более или менее однородную смесь частиц железа и силикатов. В процессе аккумуляции Земля захватила также часть газов, в том числе H_2O , CO_2 , NH_3 и Hg , из первичной туманности в силу собственного притяжения, когда она приобрела достаточно крупную

массу. Большая часть массы Земли сформировалась при температуре ниже температуры конденсации высокотемпературной фракции (металлической, силикатной), т. е. ниже 800°C. Удары частиц в процессе аккумуляции могли поднять ее температуру, но количественная оценка энергии этого процесса не может быть произведена достаточно надежно. Весь процесс аккумуляции продолжался примерно 10^8 лет.

С момента начала формирования молодой Земли начался ее быстрый радиоактивный нагрев, вызванный распадом быстро вымирающих изотопов типа ^{244}Pu , ^{247}Cm (возможно также типа ^{26}Al и ^{10}Be), сохранившихся от эпохи ядерного синтеза, и распадом ныне сохранившихся изотопов ^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K , которых в ту далекую эпоху было больше, чем сейчас. В общем, радиогенной атомной энергии в ранние эпохи бытия Земли было достаточно для того, чтобы ее материал начал местами плавиться с последующей дегазацией и устремлением легких компонентов в верхние горизонты.

Плавление в результате радиоактивного нагрева началось на некоторых критических глубинах, в тех местах, где температура превысила точку плавления первичного материала Земли, находящегося под определенным давлением. При этом первым начал плавиться железный материал, поскольку температура плавления железа с ростом давления повышается значительно меньше, чем силикатов. По расчетам американского геофизика Ф. Берча, для хондритовой модели Земли плавление могло начаться в интервале глубин 100—600 км. Мощностъ расплавленного слоя непрерывно увеличивалась. Ввиду решающего значения железа (как наиболее распространенного металла) возник процесс химического расслоения — ликвации, который привел к разделению слоя на две части (фазы) — верхнюю силикатную и нижнюю металлическую (железную), так как плотность жидкого железа более чем в два раза превосходит плотность силикатов.

Мощный слой расплавленного железа не мог иметь всюду одинаковую толщину. Под влиянием притяжения новорожденной Луны произошла его приливная деформация (рис. 64). Ввиду близости Луны к Земле, как полагает В. Эльзассер, в то время приливной эффект был очень велик. Одно из поднятий приливной волны оказало высокое давление на подстилающий материал и в конце концов продавало его по направлению к центру Земли. Образовался прогиб (рис.



Рис. 64. Схема формирования металлического ядра Земли (по В. Эльзассеру, 1963)

64, а) и жидкое железо начало перемещаться в недра Земли, вытесняя недифференцированный материал со значительным содержанием силикатов. Этот материал, хотя и не находился в жидком расплавленном состоянии, при высоких температурах обладал повышенной пластичностью и текучестью.

Дальнейший рост гигантской «железной капли» привел к опусканию ее к центру Земли (рис. 64, б). Она выдавила силикатные массы.

Вместе с железом в его расплаве концентрировались геохимически близкие ему сидерофильные элементы. При полном погружении «капли», по оценке Ф. Берча, выделилась энергия порядка 2512 Дж на грамм земного вещества, что эквивалентно понятию температуры на 2000°C. Таким образом процесс дифференциации вещества Земли в планетарном масштабе привел к сильному нагреву всего тела планеты. Все это произошло геологически довольно быстро, поскольку огромные массы расплавленного железа не могли находиться долго в неустойчивом состоянии в верхних частях Земли. В конце концов все жидкое железо односторонне и асимметрично стекло в центральные области Земли, образовав металлическое ядро. Внутренняя часть ядра под влиянием высокого давления перешла в твердую плотную фазу, образовав на глубине более 5000 км внутреннее маленькое ядро.

При таком способе образования ядра Земли неизбежно начался асимметричный процесс дифференциации материала планеты с далеко идущими следствиями в виде появлений континентального и океанического полушарий (сегментов). Вероятно, полушарие современного Тихого океана было тем сегментом, где массы железа погружались к центру, а противоположное полушарие явилось местом поднятия силикатного материала с последующим выплавлением более легких алюмосиликатных масс и летучих компонентов. Поскольку силикатные массы могли плавиться не по всему объему Земли, а только в ее верхних горизонтах, то при планетарной дифференциации Земли в ее будущем континентальном сегменте силикатный материал при поднятии подвергался зонной плавке. Механизм зонной плавки хорошо был изучен экспериментально А. П. Виноградовым и его сотрудниками на материале хондритовых метеоритов. В легкоплавких фракциях материала мантии сосредотачиваются наиболее типичные литофильные элементы, поступившие совместно с газами и парами воды на поверхность Земли. Большая часть силикатов при завершении планетарной дифференциации образовала мощную мантию планеты, а продукты ее выплавления дали начало алюмосиликатной коре, первичному океану и первичной атмосфере, насыщенной CO_2 .

Другой путь формирования зонарного строения и состава Земли мог быть связан с самим способом аккумуляции вещества нашей планеты, в ходе которой имело место изменение состава главных компонентов, образующих основную массу земного шара. Так в процессе охлаждения и конденсации первичной газовой туманности солнечного состава наиболее важные компоненты внутренних планет и метеоритов — железоникелевые сплавы и магнезиальные силикаты выделялись в следующей последовательности:

	T, К
Fe(Ni)	1473
Mg_2SiO_4	1444
MgSiO_3	1347
FeS	700

Таким образом, в интервале температур 1470—1347 К в условиях химического равновесия из солнечного газа происходила конденсация наиболее распространенной части высокотемпературной фракции

(Дж. Лаример, 1967). Следовательно, не исключена возможность, что аккумуляция Земли началась в тот период, когда в остывающей газовой туманности завершилось формирование железоникелевых капель, а конденсация силикатных капель только начиналась. Можно предположить, что аккумуляция Земли и планет земного типа происходила одновременно с конденсацией силикатов из протопланетного вещества. Первоначально возникали из металла ядра планет, а затем вокруг них происходило оседание силикатных частиц, образовавших первичные мантии.

А. П. Виноградов в своем выступлении на первом международном геохимическом конгрессе в Москве в июле 1971 г. на основании анализа металлических фаз метеоритного вещества привел дополнительные физико-химические аргументы в пользу того, что твердый железоникелевый сплав возник независимо и непосредственно из паровой фазы протопланетного облака и конденсировался при 1500°C . Он считает, что железоникелевый сплав метеоритов имеет первичный характер и соответствующим образом характеризует металлическую фазу земных планет. По А. П. Виноградову, железоникелевые сплавы, обладающие более высокой плотностью, чем другие фазы, спекались благодаря своей большой теплопроводности в отдельные куски и падали к центру газово-пылевого облака, продолжая конденсационный рост. Таким образом масса железоникелевого сплава, независимо конденсировавшаяся из протопланетного облака, могла образовать ядра планет земного типа.

Однако нам неизвестны температуры, при которых в крупном масштабе началась аккумуляция планет. Если сгущение происходило при температурах ниже 1000 K , то условия роста первичных планет были существенно иными. При аккумуляции первичных планет из твердых частиц действовали еще и некоторые дополнительные факторы, способствовавшие избирательному накоплению вещества разного свойства и разного состава. К таким факторам относятся магнитные силы.

Высокая активность первичного Солнца создавала в окружающем пространстве магнитное поле, которое способствовало намагничиванию ферромагнитных веществ: металлического железа, кобальта, никеля, отчасти сернистого железа. Точки Кюри — температура, ниже которой вещества приобретают магнитные свойства, равна для железа 1043 K , для кобальта 1393 , для никеля 630 и для сернистого железа (пирротина, близкого к троилиту) 598 K . Поскольку магнитные силы для мелких частиц на много порядков превосходят гравитационные силы притяжения, зависящие от масс, аккумуляция могла начаться при температурах ниже 1000 K в виде крупных сгущений и быть во много раз более эффективной, чем аккумуляция силикатных частиц при прочих равных условиях. Сернистое железо ниже 580 K также могло аккумуляроваться под влиянием магнитных сил вслед за металлическим железом и никелем. Поэтому можно предположить, что основной мотив зонарного строения нашей планеты был связан главным образом с ходом последовательной аккумуляции частиц разного состава: сначала сильно ферромагнитных, затем слабо фер-

ромагнитных и в конце силикатных и других частиц, накопление которых уже диктовалось преимущественно силами гравитации выросших металлических масс.

Какой из рассмотренных выше процессов привел к зонарному строению и составу Земли, мы сейчас точно сказать не можем. В обоих случаях начался быстрый радиогенный нагрев молодой Земли, определивший повышение ее температуры и способствовавший в дальнейшем локальному плавлению материала и химической дифференциации. Если учесть последние данные по физике высоких давлений, указывающие, что при сверхвысоких давлениях температура плавления железа понижается, то становится понятной его текучесть и концентрация в центральных областях планеты. Еще более низкую температуру плавления имеет железо с примесью серы. Следовательно, появление жидкой расплавленной фазы металла с примесью серы должно происходить более облегченно в глубоких недрах планеты, чем возникновение жидких силикатных масс.

В заключение мы можем отметить, что зонарное строение и состав Земли, а также асимметричный характер ее верхней части в отношении строения и состава могли быть результатом комбинации первого и второго возможных процессов.

Так, основная масса ядра (возможно, одного лишь внутреннего) могла возникнуть в период формирования Земли за счет аккумуляции металлических частиц, а последующее выплавление железисто-сернистых масс в верхних частях Земли и удаление их из первичной мантии было дополнительным процессом, хорошо объясняющим на современном уровне знаний асимметричный лик нашей планеты, установленный давно географическими, геологическими и геофизическими исследованиями.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ЖИЗНИ И ХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ВЕРХНИХ ОБОЛОЧЕК ЗЕМЛИ

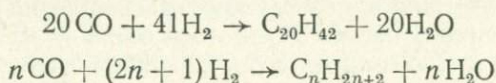
Жизнь на Земле возникла в процессе эволюции вещества по крайней мере свыше 3,5 млрд. лет тому назад. Она стала мощным геохимическим фактором на поверхности нашей планеты, изменила до неузнаваемости состав первичной атмосферы. С энергетической точки зрения появление и развитие биосферы на Земле с ее живым веществом нужно рассматривать как возникновение мощного процесса постепенного накопления превратимой энергии в поверхностных оболочках Земли.

Сложные органические соединения могли возникать еще в космических условиях после завершения конденсации вещества Земли. Об этом свидетельствует органическое вещество, обнаруженное в весьма древних углистых хондритах, обстоятельно изученное Г. П. Вдовыкиным (1967) и другими исследователями. Органические соединения в углистых хондритах весьма сложные, представлены углеводородами, аминокислотами, многоядерными ароматическими соединениями и другими веществами. По мнению А. П. Виноградова и Г. П. Вдовыкина, эти соединения возникли в метеоритном веществе из простых

неорганических соединений в результате преимущественно радиохимических реакций, связанных с облучением ультрафиолетовыми лучами и космической радиацией (протонами, электронами, нейтронами и др.). Дополнительным фактором могло быть радиоактивное излучение материала метеоритов, которые на ранних этапах существования солнечной системы были также более радиоактивными. Сложные органические соединения явились материальной предпосылкой для возникновения жизни на Земле.

Следует обратить внимание на то важное обстоятельство, что живое вещество нашей планеты по своему атомарному составу (если исключить He) несравненно ближе к химическому составу космоса, чем все остальные ее части. При охлаждении первичной газовой туманности возникновение первичных соединений из ее главных компонентов Н, С, О, N было совершенно неизбежным процессом.

При температуре свыше 1000 К в первичной солнечной туманности преобладающим соединением углерода была его окись СО, а при дальнейшем охлаждении графит. При понижении температур значительные количества СО превращаются в углеводороды, преимущественно в метан. Однако реакции этого типа протекают очень медленно. Поэтому Дж. Лаример и Э. Андерс предполагают, что ранее сконденсировавшиеся частицы железа и никеля явились катализаторами, ускорившими реакции типа Фишера — Тропша:



Таким образом в охлаждающейся солнечной туманности возникли сложные углеводороды.

Поверхность первичной Земли также была ареной очень важных событий, которые привели к образованию многочисленных органических соединений.

Выделившиеся на поверхность Земли летучие вещества в связи с ее радиоактивным разогревом образовали первичный океан и первичную атмосферу. По всем данным состав первичной атмосферы был близок к составу вулканических газов. Как показал А. П. Виноградов, в результате плавления и дегазации мантии по принципу зонной плавки на поверхность Земли поступали в основном три фракции мантийного вещества: 1) базальтовая магма; 2) растворенная в ней вода; 3) растворенные в ней газы.

Излияния базальтов неизбежно приносили в результате дегазации на поверхность Земли в среднем до 7% (от излившейся массы) ювенильной воды в виде водяного пара или жидкой воды. Таким образом, по А. П. Виноградову, между количеством излившихся базальтов и количеством поступившей на поверхность Земли ювенильной воды существовала тесная взаимосвязь. На поверхность первичной Земли поступали газы CH_4 , CO , CO_2 , NH_3 , S , H_2S , H_3BO_3 , HCl , HF , HBr , H_2 и, вероятно, Se , Te , As . Газы составили первоначальную атмосферу нашей планеты. Количественное их соотношение едва ли может быть выяснено достаточно точно. На первом месте, вероятно, была CO_2 .

Между газами согласно законам термодинамического равновесия происходили химические реакции, которые и привели к образованию органических соединений.

М. Дайгофф, Э. Липпинкотт и Р. Эк (1964) при многих комбинациях температуры и элементарного состава (Н, С, О) вычислили концентрации большого количества соединений, представляющих биологический интерес и находившихся в первичной атмосфере Земли в состоянии термодинамического равновесия. Вычисления были проведены по уравнениям химической термодинамики на электронно-вы-

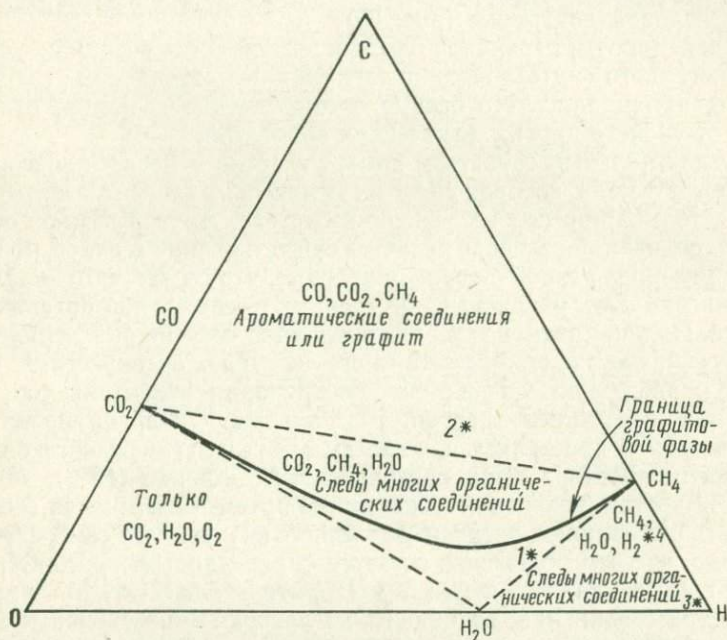


Рис. 65. Термодинамическое равновесие при различных пропорциях элементов. Тройная диаграмма показывает все составы системы С—Н—О. Вершины треугольника соответствуют 100% -ному содержанию компонента. Места, отмеченные звездочками отвечают составам, для которых были выполнены полные термодинамические расчеты. Жирная линия соответствует стабильности графита при 101, 325 Па и 500 К. Выше линии СН₄—СО₂ равновесие определяет формирование значительных количеств полициклических ароматических соединений и родственных им соединений

числительной машине. Они показали возможность абиогенного синтеза сложных органических соединений. Проведенные расчеты позволили заключить, что в состоянии термодинамического равновесия образуются в достаточном количестве органические вещества, имеющие важное значение в возникновении жизни. В малых количествах образуются муравьиная, уксусная, молочная кислоты, пиридин, глицин

и различные спирты. Кроме того, возникают также и такие необходимые для жизни соединения, как аденин, цитозин, гликоглицин и, вероятно, другие, более сложные вещества.

Следовательно, в первичной безжизненной атмосфере Земли для возникновения вышеуказанных соединений далеко не обязательным было создание особых специфических условий и особых редких процессов. Предполагается, что достаточно было, чтобы условия соответствовали установлению частичного или полного термодинамического равновесия в системе Н—С—О. Поля устойчивости некоторых органических соединений в зависимости от соотношений Н—С—О показаны на треугольной диаграмме (рис. 65).

На поверхности первичной Земли в водной среде возникли условия для абиогенного синтеза высокомолекулярных соединений углерода, в которых проявлялись его особые специфические свойства, отличающиеся от свойств других химических элементов.

К отличительным свойствам атома углерода относится способность образовывать цепи, которая у других химических элементов встречается редко и только при особых условиях синтеза. Другой важной особенностью соединений углерода является существование в одной молекуле атомов углерода разной степени окисления, что создает потенциальную возможность для различных внутренних превращений органических веществ. Наличие атомов углерода различной степени окисления создает внутреннюю неустойчивость многочисленных органических соединений, приводящую к реакциям диспропорционирования, сопровождающимся выделением энергии. Выделившаяся энергия может либо рассеиваться в пространстве, либо вызывать другие реакции эндотермического характера. Как отмечает Ю. А. Жданов (1968), «органическое вещество, возникшее абиогенным путем, оказывается в состоянии быть источником энергии для своего внутреннего саморазвития». Очевидно, что это положение остается справедливым как для органических соединений, возникших в метеоритном веществе, так и для органических соединений, возникших на поверхности первичной Земли.

В свойствах атомов углерода была, таким образом, заложена потенциальная возможность образования сложных соединений и впоследствии саморегулирующихся природных систем, как основы жизни. Согласно С. Фоксу (1963), последовательность образования органических соединений в природе абиогенным путем можно представить в следующем виде:

<i>Исходные компоненты</i>		<i>Органические соединения</i>		<i>Высокомолекулярные соединения</i>
СО, СО ₂ СН ₄ NH ₄ или N		Углеводороды Органические кислоты		Полисахариды Протеины
H ₂ O H ₂ S Металл H ₃ PO ₄	→	Аминокислоты Пурины Пиримидины Порфирины и др.	→	Нуклеиновые кислоты
	Облучение β- и γ-рентгеновыми лучами, нагревание, ультрафиолетовое облучение (солнечное), электрические разряды		Нагревание	

Возникновение жизни кардинальным образом изменило геохимический баланс во всех оболочках Земли — атмосфере, гидросфере, поверхности литосферы. Так, возникновение фотосинтезирующих организмов в освещенной зоне моря привело к восстановлению H_2O и появлению свободного кислорода. Образовалась биосфера окислительного характера. Свободный кислород вызвал окисление метана ($CH_4 \rightarrow CO_2$). CO_2 из атмосферы практически был полностью удален фотосинтезом. В результате окисления NH_3 возник свободный азот, поступивший в атмосферу. Таким образом под влиянием жизни возникла мощная азотно-кислородная атмосфера Земли.

Накопление свободного кислорода в атмосфере привело к образованию в ней озонового экрана, предохраняющего организмы от губительного действия ультрафиолетовой радиации Солнца. Создалась возможность появления жизни на суше.

Животный мир возник в условиях окислительной атмосферы Земли. Животные утратили способность естественного синтеза важных для их состава аминокислот и стали потреблять их гетеротрофным путем из растительного мира. В то же время жизнь животных оказалась связанной с процессами окисления через дыхание и фиксацию O_2 в пигментах крови. Животные получили возможность в разных направлениях развивать свои функции и возможности к прогрессивной эволюции в течение всей геологической истории.

Мировой океан возник из паров мантийного материала. Как отмечает А. П. Виноградов, первые порции конденсированной воды были кислые. В них присутствовали анионы, которые и сейчас характерны для морской воды — Cl^- , F^- , HCO_3^- , BO_3^{3-} , H_2S . Первичные ювенильные воды поверхности Земли неизбежно были минерализованными; пресные воды появились позже в результате естественной дистилляции при испарении и образовании замкнутых котловин в пределах поверхности суши.

Сильные кислоты ювенильных вод интенсивно разрушали первичные алюмосиликатные породы, извлекая из них щелочные и щелочноземельные металлы. Поверхность суши омывалась кислыми дождями и была ареной интенсивных процессов гидролиза, каолинизации. Такие же процессы происходили на дне океана. Значительная часть Na , K , Ca , Mg задерживалась в океане, и мы можем считать, что все катионы океанической воды являются продуктами выветривания твердых пород литосферы.

После появления жизни изменился круговорот наиболее подвижных элементов. Вследствие непрерывного отмирания организмов планктона и их окисления несколько увеличилось содержание CO_2 . В гидросфере возникла система карбонатного равновесия, определившая устойчивость состава воды и обусловившая образование карбонатных скелетов организмов и карбонатных осадков ($CaCO_3$ вместе с $MgCO_3$). В ходе дальнейшей геологической истории карбонатные породы стали формироваться преимущественно биогенным путем. Поверхностные слои океана долгое время были главным ареалом фотосинтеза и тем местом, в котором проходил интенсивный круговорот C , H , O и других биофильных элементов. Лишь с появлением сухопутной расти-

тельности роль поверхности океана в продукции свободного кислорода несколько снизилась, не уступив, однако, первого места.

Химическая эволюция земной коры проходила под влиянием векового геохимического круговорота, связанного с формированием осадочных, метаморфических, магматических горных пород, как физико-химических систем с их непрерывными взаимными переходами. По образному выражению Ч. Лайеля, материал земной коры неоднократно был перемыт на мельнице Нептуна и переплавлен в кузнице Плутона.

Особенно интенсивно геохимический круговорот протекал в континентальном полушарии Земли в геосинклинальных орогенных зонах. Это привело к образованию гранитной оболочки планеты, морфологически выразившемуся в росте континентов. По удачному выражению В. Г. Бондарчука, геосинклинали были теми местами, где формировались граниты. Подавляющая часть гранитов континентального полушария возникла за счет гранитизации древних осадочных формаций при ультраметаморфизме и палингенезисе. Древнейшие гранитные породы фиксируются датами 3 — 3,5 млрд. лет. Возраст самых древних плутонических пород кислого состава в Гренландии 3,7 млрд. лет. Таким образом, континентальная часть литосферы эволюционировала от основного состава к кислому. Нам еще не ясны все особенности и детали этой эволюции. Однако статистическое определение среднего химического состава крупных докембрийских геологических провинций на континенте Северной Америки, выполненное А. Энгелем (1963), показало, что ареалы с возрастом 2,5 млрд. лет, названные в свое время А. Холмсом зеленокаменными ядрами материков, обнаруживают базальтовый состав в целом, и только провинции моложе 2,5 млрд. лет отличаются типичным составом континентальной коры, близким к градиориту.

В связи с ходом гипергенных процессов менялся состав осадочных горных пород. Как отмечает А. Б. Ронов, осадочную оболочку, океан и атмосферу необходимо представлять себе как сложную и взаимосвязанную систему, изменение которой во времени определялось эволюцией поверхностных равновесий и динамикой обмена веществом между отдельными оболочками системы и системой в целом и глубинными зонами планеты.

Ниже мы рассмотрим поведение главных породообразующих компонентов в осадочном слое земной коры (стратисфере) на примере североамериканского континента. Химический состав осадочных пород крупнейших стратиграфических подразделений этого континента был подсчитан А. Энгелем и представлен в табл. 89.

По данным таблицы, наиболее существенные изменения относятся к Fe, Ca, Na, K. В течение вековой истории под влиянием кислорода биосферы в осадочных толщах непрерывно увеличивалась доля окисных соединений железа и уменьшалась доля его закисных форм. В то же время происходило увеличение пропорции Ca главным образом в форме биогенных карбонатных пород, и мы видим почти двойное его увеличение в осадочном разрезе фанерозоя. Натрий непрерывно вымывался в океан и количество его в стратисфере уменьшалось, в то же время количество калия в осадочных породах непрерывно возрастало

Средний химический состав осадочных толщ крупных возрастных подразделений (в массовых процентах)

Компонент	Криптозой		Фанерозой	Компонент	Криптозой		Фанерозой
	нижний докембрий, 3,2—2,5 млрд. лет	средний докембрий, 2,5—1,8 млрд. лет	0,6—0 млрд. лет		нижний докембрий, 3,2—2,5 млрд. лет	средний докембрий, 2,5—1,8 млрд. лет	0,6—0 млрд. лет
SiO ₂	66,0	62,2	58,8	MgO	2,2	2,3	2,7
Al ₂ O ₃	14,5	14,1	13,6	CaO	2,8	3,1	6,0
Fe ₂ O ₃	1,4	1,7	3,5	Na ₂ O	3,0	2,8	1,2
FeO	3,9	2,9	2,1	K ₂ O	1,4	2,6	2,9

главным образом за счет массовой его адсорбции глинистыми отложениями.

Осадконакопление в биосфере все более подвергалось влиянию жизни. Это привело к резким концентрациям новых веществ в осадочной оболочке, в ее отдельных частях. Вовлеченные впоследствии в процессы ультраметаморфизма древние толщи осадочных пород становятся потенциально рудоносными. В этом кроется одна из причин возникновения металлогенических провинций в земной коре (Тугаринов, Войткевич, 1963, 1966, Сердюченко, 1968).

Несомненно, что решение принципиальных вопросов металлогении различных тектонических зон неизбежно требует геохимического подхода к изучению миграции элементов в разных термодинамических зонах земной коры и учета эволюции живого вещества в биосфере нашей планеты.

Литература

- Вдовыкин Г. П. Угlistое вещество метеоритов. М., «Наука», 1967.
 Виноградов А. П. Химическая эволюция Земли. М., Изд-во АН СССР, 1959.
 Виноградов А. П. Геохимические проблемы эволюции океана. — Сб. «Основные проблемы океанологии». М., «Наука», 1968.
 Виноградов А. П. Высокотемпературные протопланетные процессы. «Геохимия», 1971, № 11.
 Войткевич Г. В. Вековое изменение химического состава Земли. «Природа», 1951, № 4.
 Войткевич Г. В. Основы теории происхождения Земли. Ростов-на-Дону, Изд-во РГУ, 1975.
 Войткевич Г. В. Радиоактивность в истории Земли. М., «Наука», 1970.
 Войткевич Г. В. Происхождение и химическая эволюция Земли. М., «Наука», 1973.
 Ронов А. Б. Эволюция состава пород и геохимических процессов в осадочной оболочке Земли. — «Геохимия», 1972, № 2.
 Сердюченко Д. П. О геохимической наследственности в ряде осадочных — метаморфических — палингенных пород. — В Сб. «Геохимия осадочных пород и руд». М., «Наука», 1968.
 Daughoff M. O., Lippincott E. R., Eck R. V. Thermodynamic equilibria in prebiological atmospheres. Science, 146, 1461, 1964.

- E l s a s s e r W. M. Early history of the Earth. «Earth Science and Meteorites», p. 1—30 (dedicated to F. G. Houtermans). North Holland, Amsterdam, 1963.
 L a r i m e r J. W. and A n d e r s E. Chemical fractionation in meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 37, N 8, 1967.
 S u e s s H. E. Chemical evidence bearing on the origin of the solar system. *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* 3, 217—234, 1965.
 U r e y H. C. The Planets their origin and development. Yale University, 1952.

Г л а в а X I I I

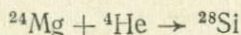
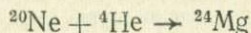
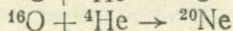
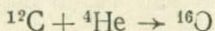
ГЕОХИМИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

КРЕМНИЙ

Четырехвалентный ион кремния — главный катион литосферы. В сочетании с анионом кислорода он дает целый ряд кристаллохимических структур, которые являются основой едва ли не всех породообразующих минералов.

Природный кремний состоит из трех стабильных изотопов: ^{28}Si (92,27%), ^{29}Si (4,68%) и ^{30}Si (3,05%). В процессе геохимического круговорота наблюдается небольшое смещение изотопных отношений кремния. Отношение изотопов $^{28}\text{Si}/^{30}\text{Si}$ колеблется в природных образованиях от 29,37 до 30,10. Среди магматических пород изотоп ^{30}Si накапливается преимущественно в кислых породах, меньше его в основных.

Кремний относится к главным химическим элементам космоса. Его средняя галактическая распространенность по сравнению с водородом оценивается отношением $\text{H}/\text{Si} = 35\,000 : 1$. В солнечной атмосфере Si занимает восьмое место. Относительно высокая космическая распространенность кремния связана с ведущим значением изотопа ^{28}Si как изотопа четного, возникающего, по данным астрофизики, в условиях звездной эволюции в процессе He-«сгорания» в термоядерных реакциях в красных гигантах. Для образования изотопа ^{28}Si необходимо объединение семи ядер гелия $7\text{He} \rightarrow ^{28}\text{Si}$, что, вероятно, достигается путем последовательного присоединения гелионов к изотопу ^{12}C по схеме



Для оценки относительного распространения кремния в различных природных телах В. Гольдшмидт предложил сравнивать его с распространенностью железа как мало летучего элемента и занимающего одно из ведущих мест в геохимии и космохимии. По современным данным, распространенность кремния по сравнению с железом представляется в следующем виде (табл. 90).

Распространенность кремния в сравнении с железом

Источник кремния	Si, массовые проценты	Si : Fe массовое	Si : Fe атомное
Земная кора в среднем	29,5	6,4	11,36
Осадочные породы в среднем	23,8	7,1	14,3
Кислые магматические породы	32,3	12,0	24,0
Средние магматические породы	26,0	4,4	8,7
Основные магматические породы	24,0	2,8	5,5
Ультрасосновые магматические породы	19,0	2,0	3,8
Каменные метеориты	18,0	0,7	1,4
Земля в целом (по А. Ферсману)	14,47	0,4	0,8
Солнечная атмосфера	—	—	8,5

Данные таблицы указывают на резкую обогатенность кремнием верхних частей нашей планеты. В целом Земля по сравнению с железом обеднена кремнием (если учесть их космическое соотношение). Даже в основных и ультрасосновых породах кремния меньше, чем в солнечном веществе.

Кремний образует повышенные концентрации в каменных (силикатных) метеоритах. Изучение металлургических процессов показало, что кремний в общем имеет тенденцию к накоплению в особую силикатную фазу. В железных метеоритах кремний вообще обнаружен в небольших количествах — 0,004—0,005%. Однако в металлической фазе каменных и железокаменных метеоритов отмечаются значительные количества кремния. Так, в металлической фазе энстатитовых хондритов содержание кремния может достигать 6% (атомных). П. Рамдор предполагает присутствие железоникелевого силицида в двух энстатитовых хондритах. Объясняется это тем, что в условиях высоких давлений растворимость кремнезема в металлических расплавах может существенно повышаться.

Подавляющее количество кремния метеоритов находится в виде кислородных соединений — преимущественно силикатов: оливинов, пироксенов. Очень редко в метеоритах кремний образует минерал муассанит SiC (наблюдался в железном метеорите Каньон Дьябло).

Геохимические свойства кремния связаны с характером его внешней электронной оболочки, построенной по типу $3s^2$, $3p^2$ и состоящей из четырех электронов. Эти электроны атом кремния легко теряет в процессе окисления и переходит в четырехзарядный катион Si^{4+} . Энергия ионизации атома кремния $Si^0 \rightarrow Si^+ \rightarrow Si^{2+} \rightarrow Si^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ соответственно равна 8,15, 16,34, 33,46 и 45,13 эВ. Ион кремния приобретает 8-электронную конфигурацию и становится типичным литофильным (оксифильным) элементом. В сочетании с анионами кислорода кремний образует устойчивые комплексные анионы SiO_4^{4-} в виде

тетраэдров. Комбинация тетраэдров создает все известное разнообразие окислов кремния и радикалов силикатных минералов.

В условиях земной коры кремний образует 500 минеральных видов, большая часть которых представлена силикатами. Силикаты выступают как главные составные части изверженных горных пород, а также подавляющей части метаморфических (за исключением мраморов и кристаллических известняков) и глинистых осадочных пород.

Исключительно велико значение в химии земной коры окиси кремния SiO_2 , которая выступает в разных полиморфных модификациях. Кроме давно известных кварца, тридимита и кристобаллита, недавно получены новые модификации: коэсит, китит и стишовит, характерные для высоких давлений.

Коэсит назван по имени Л. Коэса (L. J. Coes), который в интервале температур 500—800°C, давлении $35 \cdot 10^8$ Па получил полиморфную модификацию кремнезема с плотностью $3,01 \text{ г/см}^3$. Это на 13,6% выше плотности обычного кварца. Так называемый китит, получаемый в гидротермальных условиях, подобен кварцу, но кристаллизуется в тетрагональной системе. Волокнистый кремнезем кристаллизуется в орторомбической системе. Он образуется при окислении монооксида SiO в интервале температур 1200—1400°C. В 1961 г. советскими исследователями С. М. Стишовым и С. В. Поповой при давлении $16\text{--}18 \cdot 10^9$ Па и температуре 1200—1400°C была синтезирована новая рутилоподобная полиморфная модификация кремнезема SiO_2 с высокой плотностью — $4,35 \text{ г/см}^3$. В этой модификации, названной стишовитом, кремний находится в шестерной координации, образуя октаэдры SiO_6 , сильно вытянутые по диагонали. Так, для четырех атомов кислорода расстояние Si—O равно $0,1716 \text{ нм}$, а для двух остальных — $0,1842 \text{ нм}$. Стишовит по плотности приближается к корунду и устойчив по отношению к кислотам, включая плавиковую.

В настоящее время многие геофизические данные указывают, что в строении и составе мантии Земли новые плотные модификации кремнезема должны играть выдающуюся роль.

Наиболее чистая природная разновидность кварца — горный хрусталь. Окрашенные разновидности кварца представлены морионом (черный), раухтопазом (дымчатый), аметистом (фиолетовый), цитрином (желтый). В природе широко распространены скрытокристаллические формы кремнезема — халцедон, агат, яшма, кремь, а также аморфные — опал, гейзерит.

Комбинация кремнекислородных тетраэдров SiO_4^{4-} постепенно усложняется по мере остывания магмы и понижения ее температуры. Последовательность кристаллизации породообразующих минералов из магмы начинается с оливина, построенного из ортосиликатного аниона SiO_4^{4-} , за ними следуют метасиликатные цепи $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$ пироксенов и затем амфиболы с более сложными структурами радикалов $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6n-}$. Далее кристаллизуются слюды с плоскостными анионами $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]_n^{5n-}$ и параллельно сети $[\text{AlSi}]_n \text{O}_{2n}$ полевых шпатов и фельдшпатоидов. На заключительных этапах кристаллизации магмы выделяется кремнезем Si_2O_{2n} в виде кварца.

Падение температуры в процессе магматической эволюции сопровождается возрастанием процентного содержания воды и других летучих компонентов в жидкой фазе. Усложняющим фактором является замещение алюминием части кремния в кислородных тетраэдрах, которое способствует возрастанию отрицательного заряда. Вода, определяющая присутствие водородных ионов в магме и контролирующая вхождение гидроксильных ионов в амфиболы и слюды, также усложняет заключительные этапы кристаллизации магмы: образуются ювенильные гидротермальные растворы, несущие растворенный кремнезем, который в дальнейшем отлагается в виде кварцевых жил различного типа и вызывает окварцевание вмещающих пород, часто в больших масштабах. Кварц выступает в качестве главного породообразующего минерала во многих рудных жилах. Кремневые отложения из гидротермальных магматогенных растворов бывают представлены аморфным водным гелем (опал). Он может отлагаться в вулканических районах, но в этих случаях горячая вода может быть атмосферного происхождения, нагретая на глубинах.

В магматических процессах иногда играют видную роль фтористые соединения кремния SiF_4 , выступая как летучие компоненты. Но они оказываются неустойчивыми и более или менее быстро превращаются в силикаты, содержащие изоморфную примесь фтора, например $\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$.

На поверхности Земли коренные магматические породы, сложенные преимущественно силикатами, подвергаются выветриванию, которое в той или иной степени сопровождается выносом кремнезема. В коре выветривания наиболее устойчивой формой кремнезема остается кварц. В ходе седиментации в результате преимущественно механической дифференциации он создает огромные толщи песков и песчаников.

Кремнезем разложившихся силикатов в аморфной форме представляет собой наиболее подвижную форму кремнезема земной коры, переходящую в раствор в природных водах. По Б. Б. Полюнову, SiO_2 силикатов относится к подвижным компонентам в миграционных рядах главных породообразующих элементов. Вся геохимическая история кремния в гипергенной зоне связана с деятельностью воды.

Как показали исследования К. Б. Краускопфа (1963) и других ученых, кремнезем в воде в принципе более растворим, чем это считалось раньше. Так, при 0° в воде растворяется $50-80 \cdot 10^{-4} \%$ аморфного кремнезема SiO_2 , при 25°C — $100-140 \cdot 10^{-4} \%$, при 100°C — $360-400 \cdot 10^{-4} \%$. Растворы с такими концентрациями находятся в равновесии с кремневыми гелями или с коллоидами кремнезема. Другие формы кремнезема (кварц, тридимит, кристобаллит и др.) имеют более низкую растворимость. В воде кремнезем находится в растворе в форме молекулы ортосиликатной кислоты H_2SiO_4 . При $\text{pH} > 9$ растворимость его резко возрастает в связи с диссоциацией H_4SiO_4 на ионы. Если насыщенный раствор охлаждается, то избыток кремнезема относительно равновесной величины может оставаться во взвешенном состоянии в виде коллоида, не осаждаясь. В кислых растворах этот коллоид весьма устойчив.

Реакции растворения и полимеризации аморфного кремнезема протекают довольно медленно. Это определяет длительность существования в природных условиях неравновесных растворов кремнезема с последующей его миграцией. Коллоиды SiO_2 несут отрицательный заряд. Коагуляция коллоидного кремнезема происходит тогда, когда электролиты нейтрализуют заряд его частиц. Кремнезем из истинных растворов может осаждаться при реакции с катионами, например с Al^{3+} , а также благодаря деятельности живых организмов, строящих кремневые скелеты.

При выветривании горных пород в условиях умеренного гумидного климата кварц остается в нерастворимом остатке, а кремнезем силикатов удаляется проточными водами. При образовании почв в различных климатических зонах вынос кремнезема может протекать с различной степенью интенсивности. Умеренный вынос кремнезема происходит в обширных лесных зонах подзолистого почвообразования. Здесь в почвенных горизонтах сохраняется выщелоченный остаток кремнезема в виде кварцевого песка или кремнистого осадка, состоящего из кварцевых зерен материнских пород. Количество кварца в современных выщелоченных подзолах может достигать 98% по массе. В условиях влажного тропического климата вынос кремнезема резко возрастает и в почве сохраняются наиболее устойчивые к растворению гидроокислы алюминия и железа, образующие так называемые красноземы и латериты. О степени выноса кремнезема можно судить по изменению отношения $\text{Si} : \text{Al}$ в минералах коренных пород и продуктах выветривания при каолинизации. Так, если это отношение в калиевом полево шпате (по массе) составляет 3,5 : 1, то для каолинита оно равно 1 : 1. Повышенный вынос кремнезема с поверхности суши тропических стран отражается в повышенном его содержании в материковых водах. Об этом можно судить по данным Ф. Кларка, которые приводятся ниже:

		SiO ₂	
		(% к респираторному остатку)	
		Внутренние воды	
Северные материка	}	Северная Америка	8,60
		Европа	8,70
		Азия	9,51
Южные материка	}	Южная Америка	18,88
		Африка	17,89

Очевидно, что содержание кремнезема во внутренних водах южных материков с широким развитием латеритных почв в 2 раза превышает его содержание в водах северных материков.

В процессе круговорота воды на земном шаре реки, омывающие сушу, выносят огромное количество кремнезема в виде аморфных его разновидностей, взвесей глинистых частиц, растворов ортокремниевой кислоты. Реки ежегодно выносят $5 \cdot 10^8$ т растворенного кремнезема. В морской воде значительная часть грубых взвесей быстро выпадает в осадок преимущественно в области шельфа. Растворимость аморфного кремнезема в морской воде увеличивается с повышением pH. Во всей толще Мирового океана устанавливается определенное закономерное распределение Si. В среднем в океанической воде содер-

жится 3—4 мг/л Si. Минимальное количество кремнезема наблюдается в поверхностном слое воды. Особенно низкие его концентрации отмечаются в летний период, поскольку весь Si интенсивно поглощается организмами планктона для построения кремневых скелетов. С глубиной количество растворенного кремнезема увеличивается до глубины порядка 2000 м, ниже кислородного минимума. Наиболее богаты кремнеземом глубинные воды Тихого океана, особенно в северном полушарии. В Атлантическом океане воды высоких широт также более богаты Si, чем южные. Кремний в морской воде находится преимущественно в виде аморфной кремнекислоты, часть которой растворена в виде H_4SiO_4 . Растворимость ее повышается с увеличением температуры. При 25°C в раствор переходит 140 мг/л Si.

В воде океанов происходит сложная миграция кремнезема. Основное его количество в верхних горизонтах океана быстро поглощается, как уже говорилось, организмами планктона. Диатомовые водоросли строят кремневые скелеты, извлекая 70—80% Si из воды. Кремневые скелеты строят также радиолярии и губки. При этом используется не только растворенный в воде кремнезем, но и аморфный. Кроме того, как показали опыты А. П. Виноградова, диатомовые водоросли извлекают из воды частично и кремнезем алюмосиликатов (глин), вероятно, с помощью бактерий. В морской воде возможно также присутствие кремнеорганических соединений.

В связи с вышеизложенным диатомовые выступают как главные агенты геохимической истории кремнезема в Мировом океане, если не считать кварц эолового происхождения. После гибели диатомовые организмы медленно опускаются на морское дно. При этом происходит их медленное растворение до глубин 2000 — 2500 м, в результате кремний снова переходит в растворимую форму. Нерастворенные части оседают на морское дно, покрывая его обширное пространство в виде диатомовых илов. А. П. Виноградов считает, что сколько выносится Si речным стоком, столько же опускается на морское дно.

Кремнезем образует в водной среде коллоидные тела, известные под названием опалов. Причем образуется огромное количество разновидностей опалов: от бедных водой твердых опалов до жидких водных коллоидальных систем кремнезема. Их состав может быть выражен формулой $SiO_2 \cdot n H_2O$, в которой SiO_2 отвечает кварцу.

Кремний играет исключительно важную роль в процессе формирования осадочных пород, их диагенезе и эпигенезе. В осадочных породах разного геологического возраста кремнезем присутствует главным образом в виде кварца, возникшего при механическом выветривании кислых изверженных пород. Образование более или менее чистых отложений кварца связано с интенсивностью выветривания и перемывом первичного материала. Очень чистые кварцевые пески и песчаники встречаются редко. В большинстве случаев в них присутствуют примеси полевых шпатов и некоторых других минералов. Грубозернистые песчинки образуют отложения, которые относятся к аркозам, граувакам или спарегментам.

Во время образования аргиллитовых отложений часть кремнезема осаждается в коллоидном состоянии совместно с глинистыми мине-

ралами. По концентрации кремнезема в осадочном процессе аргиллитовые отложения стоят на первом месте, на втором месте — пески и песчаники, на третьем — морские органогенные донные отложения кремнезема, представленные диатомовыми и радиоляриевыми илами и соответствующими им консолидированными осадочными породами и их метаморфическими дериватами. Однако такого рода отложения в континентальных разрезах встречаются обычно редко, ассоциируясь с зеленокаменными базальтовыми лавами и другими продуктами подводного вулканизма.

Кремнезем участвует в биогенном цикле не только моря, но и суши. Пресноводные диатомовые также играют большую роль в миграции и последующей седиментации кремнезема в виде трепелов, инфузорной земли и других пресноводных отложений. Кремнезем концентрируется некоторыми наземными растениями. Он входит как обычный компонент в золу многих растений. К богатым кремнеземом организмам относятся хвощи и некоторые лишайники. Особенно богатая кремнеземом зола хвощей используется как абразивный материал.

АЛЮМИНИЙ

По распространению в земной коре алюминий занимает третье место среди остальных элементов и первое место среди металлов. В метеоритах алюминий накапливается в силикатной фазе. Каменные метеориты содержат в среднем 1,30% (массовых) Al. Природный алюминий состоит только из одного стабильного изотопа ^{27}Al . Известно несколько искусственных радиоактивных изотопов алюминия, из которых наиболее долгоживущим является ^{26}Al с периодом полураспада 10^6 лет. В природе он образуется в незначительных количествах (следы) в метеоритах от воздействия космических лучей на другие стабильные изотопы.

Во всех природных процессах алюминий выступает как трехвалентный элемент, образующий прочные соединения с кислородом. В условиях земной коры алюминий редко порывает связь с кислородом, с которым он образует комплексный анион $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Алюминий в анионе находится в четверной координации, образуя алюмоокислородные тетраэдры, близкие по своим размерам к тетраэдрам $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Этим объясняется парагенетическая связь алюминия и кремния в земной коре и широкое распространение алюмосиликатов.

Алюминий можно отнести к относительно распространенным элементам космоса, хотя как элемент нечетный он уступает своим соседям по периодической системе Mg и Si примерно на один порядок. По распространению в атмосфере Солнца алюминий занимает четырнадцатое место, а среди металлов четвертое. В каменных метеоритах он относится к существенным компонентам, занимая пятое-шестое место по распространению. В металлической и троилитовой фазах метеоритного материала содержание его ничтожно. В противоположность кремнию он не образует твердых растворов с железом и в этом отношении ведет себя как более литофильный элемент (табл. 91).

Содержание алюминия в различных природных системах

Природная система	Al, массовые проценты	Al : 100 Si	
		по массе	по атомам
Земная кора в среднем	8,05	27,3	30,0
Осадочные породы в среднем	10,45	43,9	45,6
Кислые магматические породы	7,7	24,1	24,7
Средние магматические породы	8,85	34,0	35,4
Основные изверженные породы	8,76	36,5	37,9
Ультраосновные изверженные породы	0,45	2,37	2,46
Каменные метеориты	1,30	7,1	7,79
Земля в среднем (по А. Ферсману)	1,22	8,4	—
Солнечная атмосфера	—	—	5,0

Данные таблицы свидетельствуют о том, что среди магматических пород алюминий наиболее типичен для средних и основных, где он выступает главным образом как ведущий элемент плагиоклазов. Резко снижается концентрация алюминия в породах ультраосновных. Во всей стратифере в среднем он дает максимальную концентрацию, выступая как ведущий элемент глин.

Геохимические свойства алюминия определяются характером его внешней электронной оболочки, построенной по типу $3s^2 3p$, и способностью при потере трех электронов переходить в катион с радиусом 0,057 нм. Потенциалы ионизации алюминия $Al^0 \rightarrow Al^+ \rightarrow Al^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ соответственно равны 5,984, 18, 82 и 28,44 эВ. Атомный радиус Al равен 0,143 нм. Близость ионных радиусов Al^{3+} и Si^{4+} допускает широкую возможность их изоморфных замещений в алюмосиликатах в условиях четверной координации.

Как химически активный металл алюминий в земной коре образует многочисленные минералы. Число минеральных видов, в состав которых входит алюминий в качестве главного компонента, достигает 344. Большая их часть относится к силикатам.

В изверженных горных породах наиболее важными минералами алюминия являются полевые шпаты, содержание которых достигает 60% в средних породах (максимальное скопление в пегматитах). Чистые ортоклаз ($KAlSi_3O_8$), альбит ($NaAlSi_3O_8$) и анортит ($CaAl_2Si_2O_8$) содержат соответственно 9,7, 10,3 и 19,4% алюминия. Второе место занимают фельдшпаты нефелин $Na[AlSiO_4]$ и лейцит $K[AlSi_2O_6]$ с соответствующим содержанием алюминия 17 и 12,4%. К важным минералам алюминия относятся также слюды — мусковит, содержащий 16% Al, и биотит — от 6 до 12% Al. Амфиболы в изверженных породах обычно не являются минералами алюминия, однако роговые обманки могут содержать значительное его количество (от 3,7 до 8,0%). Нормальные пироксены чужды алюминию, но титанитовые авгиты могут содержать до 5,5% Al.

В процессе формирования пегматитов, богатых летучими компонентами, алюминий входит еще в состав таких минералов, как гранат, сподумен, топаз, берилл, хризоберилл. Хотя в подавляющем большинстве случаев в изверженных горных породах алюминий тесно сочетается с кремнием в алюмосиликатах, однако на последних стадиях магматической деятельности, связанных с присутствием летучих компонентов и формированием пегматитов, образуются другие, не силикатные минералы алюминия, такие как амблигонит $\text{LiAl}(\text{PO}_4)\text{F}$, из фторидов — криолит $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$, из боратов — родицит $\text{KNaLi}_4\text{Al}_4\text{Be}_3\text{V}_{10}\text{O}_{27}$. При действии сернокислых паров на риолиты, трахиты и другие породы образуется алунит $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

Геохимическое поведение алюминия связано с уменьшением его ионного радиуса от соединений с четверной координацией к соединениям шестерной координации. Принимаемый эффективный ионный радиус 0,057 нм относится к структуре корунда Al_2O_3 , в котором Al находится в шестерной координации. Алюминий ведет себя по-разному в зависимости от своего структурного положения в решетке минерала. Так, в шестерной координации алюминий ведет себя как катион Al^{3+} , аналогично другим катионам в силикатах — как в лейците, нефелине, гранате. Его соединения с кислотом или гидроксильной группой (OH) являются основаниями. Они представлены диаспором HAlO_2 , бемитом AlOOH , гидраргиллитом $\text{Al}(\text{OH})_3$. В четверной координации алюминий ведет себя подобно центральному аниону в алюмосиликатах типа полевых шпатов. Существуют минералы, полиморфные модификации которых связаны с разным структурным положением алюминия. Так, в кианите AlSiO_5 алюминий находится в шестерной координации, а в того же состава силлиманите половина ионов Al^{3+} находится в четверной координации, а другая половина в шестерной. Четверная координация алюминия дает соединения, имеющие свойства алюмината алюминия, и образует ангидридный комплекс алюмокислоты.

Как правило, алюминий в четверной координации встречается в минералах, образующихся при высоких температурах, в шестерной координации — в минералах низкотемпературного образования. Однако существуют исключения из этого правила. Так, например, корунд (алюминий в шестерной координации) образуется при высоких температурах, а аутигенные полевые шпаты в осадочных породах — при низких. В гранатах алюминий находится в шестерной координации и поэтому изоморфно может замещаться трехвалентными ионами железа Fe^{3+} и хрома Cr^{3+} .

В процессе магматической дифференциации на начальных этапах кристаллизации магнезиально-железистых силикатов алюминий фиксируется в ничтожных количествах. На габброидной стадии дифференциации содержание Al_2O_3 резко увеличивается до 10—20%. В близких к габбро эссекситах и их эффузивных эквивалентах, а также анортозитах содержание Al_2O_3 достигает 30%. На следующей стадии диоритов, гранодиоритов и связанных с ними пород содержание Al уменьшается в связи с уменьшением процентного содержания анортитового компонента в плагиоклазах. В гранитах и близких им породах коли-

чество Al уменьшается еще в большей степени в связи с ведущей ролью K-полевых шпатов и появлением кварца. В процессе формирования щелочных пород концентрация алюминия возрастает (табл. 92).

Из данных таблицы видим, что самое высокое отношение Al : Si характерно для щелочных изверженных пород. Однако в изверженных породах наблюдается разное отношение между катионами (Na + K) и алюминием и это оказывается решающим фактором в последовательности кристаллизации минералов.

Таблица 92

Общий характер изменения содержания алюминия по отношению к кремнию в изверженных породах разного типа (в процентах) (по В. М. Гольдшмидту)

Типы пород	Al ₂ O ₃	Al	Si	Al : 100 Si по массе
Габбро и базальты	15,6	8,3	23,1	36
Диориты и андезиты	16,8	8,9	24,8	36
Гранодиориты и риодациты .	15,5	8,2	31,1	26
Граниты и ригилиты	12,7	6,7	33,7	20
Щелочные габбро и базальты .	14,7	7,8	21,1	37
Нефелиновые сиениты и фолониты	20,9	11,1	26,1	42,5

Породы и магмы, в которых сильные катионы преобладают над алюминием — $(Na + K) > Al$, называются *агпайтовыми* (по эскимосскому названию района юго-западной Гренландии, где встречаются подобные породы). Агпайтовые породы и пегматиты характеризуются такими минералами, как щелочные амфиболы и эгирин. По В. М. Гольдшмидту, они никогда не содержат минералов, в которых алюминий по отношению к кислороду выступает в шестерной координации, таких как корунд, турмалин, берилл, мусковит. При агпайтовой последовательности имеет место следующий порядок кристаллизации: нефелин, K-полевой шпат, альбит, натриево-железистые силикаты (эгирин, арфведсонит, титаномагнетит, ильменит, железистотитановый гранат).

Большинство изверженных горных пород относится к плюмазитовой ветви — $(Na + K) < Al$. Агпайтовые породы встречаются значительно реже, хотя имеются плюмазитовые и агпайтовые граниты, плюмазитовые и агпайтовые сиениты. При плюмазитовой последовательности выделяется сначала ортоклаз, затем остальные минералы. Крайний продукт плюмазитового процесса — плагиоклазово-корундовая порода — собственно плюмазит. Она состоит из 75% олигоклаза, 23% корунда и 2% второстепенных минералов. Очевидно, что плюмазит — порода, наиболее богатая алюминием. Породы этого типа образуются редко из гранитных пегматитов путем их десиликации.

Во время выветривания горных пород в условиях умеренного гумидного климата, при хорошем дренаже, основные алюминийсодержащие минералы, такие как полевые шпаты и фельдшпатоиды, переходят в глинистые минералы. Переход сопровождается выносом кремнезема. По данным полевых наблюдений, разложение полевых шпатов как главных минералов алюминия в условиях жаркого тропического гумидного климата представляет собой двухстадийный процесс. В первую стадию образуются глинистые минералы, подобные иллиту, каолиниту, галлузиту и нонтрониту. Во вторую — по мере дальнейшего выноса кремнезема образуется гиббсит $Al(OH)_3$, бемит

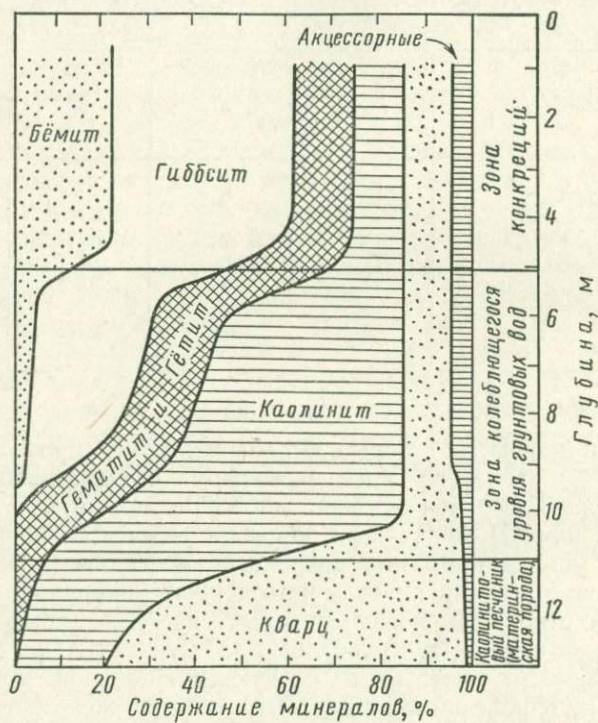


Рис. 66. Профиль бокситовой почвы (по Э. Дегену, 1967)

и диаспор — ведущие минералы бокситов. Этот процесс отражается на формировании профиля бокситовой почвы (рис. 66).

Ввиду своих амфотерных свойств $Al(OH)_3$ растворяется в водных растворах с крайними значениями концентрации водородных ионов при $pH > 10$ и < 4 . В пределах значений $pH = 4-10$ окислы алюминия в гипергенных условиях остаются нерастворимыми, в то время как кремнезем при значениях $pH = 8$ растворяется несравненно в большей степени (рис. 67). С этим различием растворимости связано главным образом разделение кремнезема и глинозема при выветривании

алюмосиликатов. Значительная часть алюминия при выветривании минералов коренных изверженных горных пород остается в новообразованных глинистых минералах и только незначительная часть переходит в раствор. В речных водах устанавливают небольшие следы растворенного алюминия. В присутствии органических веществ растворимость природных соединений алюминия увеличивается. Кислые почвенные растворы содержат заметные количества алюминия в связи с его выщелачиванием из верхних горизонтов и переносом в нижние горизонты.

В условиях сильного выветривания в тропической зоне кремнезем из силикатов выщелачивается так же хорошо, как и щелочные металлы. На месте образуются бокситы и латериты (последние в случае присутствия гидроокислов железа). Согласно У. Келлеру, минералы алюминия, слагающие бокситы, могут возникать из любой алюминийсодержащей материнской породы изверженного, метаморфического или осадочного происхождения. Небольшая часть гидроокислов алюминия выносятся в виде золя почвенными и грунтовыми водами в океаны и моря. Золь гидроокиси $Al(OH)_3$ имеет положительный заряд. В общем миграция алюминия происходит наиболее интенсивно в условиях кислых почв. В океан алюминий поступает главным образом в составе глинистых минералов и в виде коллоидных взвесей.

Миграция алюминия в зоне гипергенеза связана и с живыми организмами, хотя в меньшей степени, чем миграция кремнезема. По данным Хатчинсона (1943), алюминий содержится в составе организмов в следующих количествах (в процентах):

Сухопутные растения	0,002
Морские беспозвоночные	0,000л
Сухопутные млекопитающие	0,00005

Некоторые растения выступают как аккумуляторы алюминия. Это отмечалось еще В. И. Вернадским. Поступая в состав растений, алюминий образует ряд соединений, определяющих окраску различных частей растения. С присутствием соединений алюминия связывают желтовато-зеленую окраску листьев при их усыхании, синеватую окраску фруктов. Синий цвет фруктов обусловлен кислотоустойчивыми алюминий-дельфитиновыми образованиями. Тот же самый пигмент определяет голубой цвет гортензий.

Алюминий накапливается в процессе роста растений, и так как он в удобной для усвоения форме присутствует только в кислых почвах, то

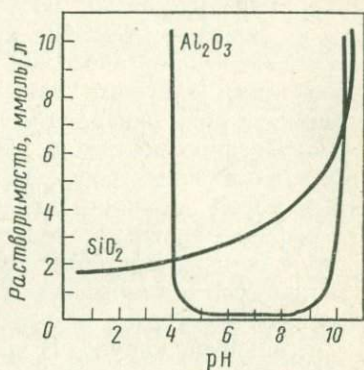


Рис. 67. Растворимость кремнезема и глинозема как функция pH

и растения с повышенным содержанием Al растут только на кислых почвах. Болотные мхи — известные накопители Al (от 0,9 до 1,8 % Al на сухую массу). Накопление алюминия болотными мхами и некоторыми древовидными папоротниками дает основание думать, что присутствие Al в некоторых углях связано с биогенной аккумуляцией. Так, изучение углей Шпицбергена показало, что отношение Al/Si для некоторых зол из углей с низкой зольностью имеет более высокое значение, чем это характерно для силикатных примесей. Это указывает на органогенное накопление алюминия в процессе углеобразования. В бурых углях обнаружено органическое соединение алюминия в виде минерала меллита $Al_2C_{12}O_{12} \cdot 18 H_2O$.

Своеобразное поведение алюминия отмечается в процессах метаморфизма осадочных пород. При метаморфизме пелитовых гидролизированных пород алюминий входит в состав слюд, при региональном метаморфизме возникает гранат как алюминийсодержащий минерал наряду с минералами, более богатыми алюминием.

В процессе метаморфизма горных пород образуются такие богатые алюминием минералы, как кордиерит, андалузит, силлиманит, шпинель и, наконец, корунд. В условиях глубинного метаморфизма формируются эклогиты, сложенные существенно из граната (среднее содержание Al 11,5%) и омфацита (5,5% Al), часто с аксессуарным кинитом. Образуется также жадеит (13,3% Al) $Na Al Si_2O_6$. В общем все ступени метаморфизма связаны с образованием минералов, в составе которых алюминий является непременным компонентом.

ЖЕЛЕЗО

По распространению железо занимает в земной коре четвертое место среди ведущих элементов, а в земном шаре и в метеоритах — первое. Природное железо сложено из четырех стабильных изотопов с соответствующим относительным распространением: ^{54}Fe — 5,84%, ^{56}Fe — 91,68, ^{57}Fe — 2,17, ^{58}Fe — 0,31%. Отсюда следует, что повышенная распространенность железа связана главным образом с ведущим значением изотопа ^{56}Fe . Это также отражается на средней атомной массе, которая сейчас принимается равной 55,847. Фракционирование изотопов железа в природных процессах до сих пор установить не удалось. Распространение железа в различных природных системах представлено в табл. 93.

На кривой космического распространения ядерных видов изотопы железа совместно с изотопами соседних Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni образуют отчетливо выраженный «железный» максимум. Изотопы максимума отличаются повышенным дефектом массы — максимумом энергии ядерной связи. Исходя из условий ядерных реакций при температуре $3,8 \times 10^9$ K и плотности 10^5 г/см³, теоретически рассчитали распространенность изотопов «железного» максимума, которая хорошо согласуется с реальной распространенностью их для большинства звезд, включая Солнце. Это согласование говорит о том, что ядерные виды в интервале массовых чисел $50 < A < 62$ образуются в недрах сверхмассивных звезд в условиях статистического равновесия при

температурах $3 \cdot 10^9 - 4 \cdot 10^9$ К, что это может быть исключительным событием в звездной эволюции.

Из данных табл. 93 следует, что наиболее богатые железом породы земной коры представлены ультраосновными изверженными породами, а среди внеземных объектов — собственно железные метеориты. Во всех метеоритах железо — главный компонент во всех трех фазах — силикатной, троилитовой (сульфидной) и металлической, т. е. оно ведет себя как элемент, сочетающий литофильные, халькофильные и сидерофильные свойства.

Для каменных метеоритов (хондритов) давно было отмечено, что относительные пропорции металлического и окисленного (силикатного) железа варьируют в широких пределах, в то время как общее содержание его остается примерно постоянным.

На основании данных химических анализов метеоритов Г. Прайор (1916) установил правило: чем меньше содержание никелистого железа в хондритовых метеоритах, тем богаче никелем и железом силикатные части этих метеоритов.

Обстоятельное химическое исследование метеоритов показывает, что в отношении содержания железа хондриты могут быть подразделены на две подгруппы: 1) *H*-подгруппа с повышенным содержанием железа (28%) и 2) *L* — подгруппа с пониженным его содержанием (22%). Различие между содержанием железа в этих подгруппах составляет около 6%. В общем в метеоритах встречается железо различной степени окисления.

Таблица 93

Распространенность железа

Природная система	Fe, массовые %	Fe : 100 Si (атомное)
Земная кора в среднем	4,65	8,8
Осадочные породы в среднем	3,33	7,02
Кислые породы	2,7	4,2
Средние породы	5,85	11,3
Основные породы	8,56	17,0
Ультраосновные породы	9,85	26,0
Каменные метеориты	25,0	69,3
Троилит метеоритов	61,1	—
Железные метеориты	90,78	—
Земля в целом (по А. Ферсману)	37,04	—
Солнечная атмосфера	—	11,7

Железо относится к так называемым переходным химическим элементам с недостроенной *M*-оболочкой (15 электронов вместо 18), способной отдавать один электрон в сильно окислительной обстановке. С этим явлением связано образование трехвалентного железа в природе. Строение внешней электронной оболочки железа $3d^6 4s^2$. Энер-

гия ионизации $Fe^0 \rightarrow Fe^+ \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ составляет соответственно 7,87, 16,11, и 43, 43 эВ. По своим химическим свойствам как переходный элемент железо близко к соседним элементам — кобальту и никелю. В метеоритах оно теснейшим образом ассоциируется с этими кристаллами. Этому способствует также сходство их атомных параметров (нм):

	Fe^{+}	Co^{+}	Ni^{+}
Ионный радиус	0,080	0,078	0,074
Атомный радиус	0,126	0,125	0,124

Поэтому реальное метеорное железо представляет собой естественный твердый сплав никелистого железа с примесью кобальта.

Энстатитовые хондриты имеют в силикатной части почти чистый энстатит $MgSiO_3$, так что силикатная фаза практически лишена железа. Все железо в метеоритах этого типа встречается в виде никелистого железа или в виде сульфида. Наименьшее количество никелистого железа отмечается в углистых хондритах. В них железо присутствует в виде сульфида, а также в силикатной и окисной частях. Таким образом, в каменных метеоритах различного типа железо наиболее отчетливо проявляет свои геохимические свойства как элемента литофильного, халькофильного и сидерофильного, в энстатитовых хондритах оно выступает как сидерофильное и халькофильное, а в углистых хондритах только литофильным. Такое проявление геохимических свойств железа в метеоритном материале связано с влиянием парциального давления кислорода в системе, где формировались метеориты. Так, при кристаллизации энстатитовых хондритов малое парциальное давление кислорода определило неустойчивость окислов железа. В углистых и оливино-бронзитовых хондритах мы видим противоположную картину.

Тесная близость кристаллохимических параметров железа, кобальта и никеля приводит к их совместному нахождению в смешанных кристаллах. Обогащенное никелем метеорное железо образует так называемую *тэнитовую фазу*, представляющую собой гранецентрированные кристаллы с содержанием 14% и больше никеля. Теоретически в этих кристаллах может быть до 100% никеля, однако в реальной природной обстановке встречаются кристаллы, содержащие до 64% никеля, поскольку железо во всех системах более распространено, чем никель. Другая разновидность сочетания никеля и железа представлена камаситовой фазой метеоритов, которая характеризуется объемноцентрированной решеткой и содержанием никеля около 5%.

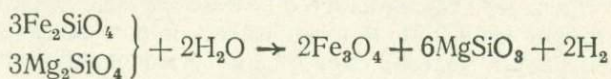
Кобальт по своим свойствам стоит ближе к железу, чем никель. Из данных В. Гольдшмидта о распределении кобальта среди метеоритных фаз следует, что кобальт больше идет за железом, чем никель. Кобальт меньше концентрируется в тэнитовой фазе, чем никель, и относительно больше в камасите. Железо наряду с кобальтом и никелем может входить в кристаллическую решетку самородной платины (до 30%).

В земной коре железо находится в минералах в виде двух- и трехвалентных ионов. Самородное железо встречается редко. Образование

самородного железа связано с процессами застывания основных и ультраосновных магм. При наличии в них углерода железо восстанавливается из окислов и сульфидов. Железо относится к химически активным металлам и образует в земной коре свыше 300 минеральных видов. Из них наиболее характерные соединения железа с кислородом — гематит Fe_2O_3 , магнетит, гетит HFeO_2 , ильменит FeTiO_3 , лимонит $\text{HFeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В магматических горных породах большая часть железа сосредоточена в железистомагнезиальных силикатах — оливинах, пироксенах, амфиболах.

Миграция и формы нахождения железа в магматических породах теснейшим образом связаны с процессами окисления. Как правило, в основных и ультраосновных породах железо преимущественно находится в закисной форме. При повышении парциальной доли кислорода возникает окисная форма железа в виде гематита. Окисление магмы, вероятно, имеет место в верхних горизонтах литосферы. Агентом, который вызывает окисление, в большинстве случаев является вода или водяной пар. Однако сейчас еще трудно сказать, какая часть воды гидросферы попадает в магму, а какая часть относится к собственно магматическим газам. В последнем случае накопление водяных паров происходит на последних стадиях магматической эволюции.

Осаждение магнетита $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ представляет собой первую стадию магматического окисления. По В. Гольдшмидту, этот процесс связан с поглощением жидкой воды или ее паров магмой:



Очевидно, что реакция этого типа приводит к появлению свободного водорода, который действительно наблюдается в газах вулканического происхождения. Ход процесса окисления железа в габброидных магмах зависит от пространства и времени. Например, знаменитые магматические породы Бушвельдского лополита в Южной Африке показывают разные стадии окисления, начиная от наиболее ранних. На последних стадиях эволюции окислительное осаждение магнетита достигает больших масштабов, что приводит к образованию слоистых магнетитовых руд.

Процессы окисления значительно усложняются, если магматическая система состоит не только из Fe , FeO , Fe_2O_3 , но и включает сульфидную систему FeS , $\text{Fe}_{n-1}\text{S}_n$, FeS_2 . В этом случае происходит воздействие процесса окисления на смесь силикатов и сульфидов железа.

Образование различных сульфидов железа в магматических породах зависит от давления паров серы и от захвата железа серой и другими веществами (второй фактор определяет образование троилита в метеоритах в присутствии избытка железа.)

Зависимость между степенью сульфидизации и окислением силикатного материала выражается в том, что присутствие троилита всегда ассоциируется с самородным металлическим железом, а образование пирротина происходит там, где железо находится в окисленной

форме. Пирит как сульфид железа преобладает там, где значительная часть железа представлена его окисными соединениями.

В то же время сульфиды железа в магматических породах образуют самостоятельную, особую сульфидную фазу — магму, которая отделяется от силикатной путем ликвации. При застывании образуются скопления пирротина с повышенным содержанием меди, никеля, кобальта, мышьяка, селена, металлов платиновой группы, которые иногда дают рудную концентрацию. Другой способ концентрации сульфидов железа связан с гидротермальной деятельностью при более низких температурах, когда образуются пирит, халькопирит, магнетит, а также сульфиды других металлов. Эти минеральные ассоциации характеризуются более высокой степенью окисления Fe в целом (присутствие магнетита), чем это имеет место при кристаллизации магмы на больших глубинах.

Вариации различных сульфидов железа в магматических породах ограничены двумя крайними пределами — пирротином и пиритом. Пирротин преобладает в габбровых и связанных с ними породах, возникших в обстановке высокой температуры кристаллизации. Пирит возникает без избыточного давления серы при более низких температурах остывания, когда происходит кристаллизация диоритов, гранодиоритов, гранитов и гидратированных габбро. Пирротин, как правило, не встречается в гранитах и связанных с ними породах ввиду относительно высокой степени окисления железа, достаточного для того, чтобы сера соединялась с железом в виде дисульфида.

С процессом эволюции магматических пород связаны значительные концентрации железа, образующие высококачественные рудные месторождения магматического происхождения. В этом случае формирование таких рудных минералов, как магнетит, гематит, хромит, ильменит, теснейшим образом связано с различными стадиями магматического окисления. В соответствии с этим рудные минералы можно разделить на три группы: закисные, закисно-окисные и окисные.

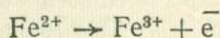
Закисные руды в общем наиболее ранние, малоокисленные представители магматической эволюции. К ним относятся хромитовые руды (шпинелиды) с FeCr_2O_4 , MgAl_2O_4 , FeAl_2O_4 , как ведущими компонентами, а также высококачественные ильменитовые руды, состоящие преимущественно из ильменита FeTiO_3 .

Закисно-окисные руды представлены магнетитом Fe_3O_4 , который осаждается в нижние горизонты во время кристаллизационной гравитационной дифференциации. Переходным типом между закисными и закисно-окисными рудами являются различные ильменит-магнетитовые и магнетит-ильменитовые руды.

Окисные руды представлены гематитом Fe_2O_3 , магемитом $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ и псевдобрукитом $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$.

Чистые закисные руды в значительной мере связаны с ранними магматическими выделениями — диоритами, пироксенитами, норитами. Закисно-окисные руды образуются на более поздних этапах. Окисные железные руды преимущественно связаны с еще более поздними стадиями магматической эволюции и часто с пневматолитовыми и гидротермальными процессами.

В зоне гипергенеза миграция железа начинается с процессов выветривания, которые зависят от климата и от степени окисления железистых соединений, слагающих горные породы. Наиболее легко выветриваются сульфиды железа — пирротин, марказит, которые, окисляясь, первоначально переходят в сульфаты (ярозит и др.), а затем в окислы железа. Силикаты с закисным железом также легко выветриваются, железо переходит в бикарбонатные растворы. Более устойчивыми являются такие окислы железа, как магнетит, ильменит, затем гематит и хромит. Гипергенная геохимическая миграция железа в водных растворах зависит от процессов окисления — восстановления при общей тенденции в биосфере:



В хорошо дренированных почвах и зоне окисления сульфидных месторождений окисление сопровождается осаждением желтых, бурых и красноватых соединений окисного железа, которые придают красную окраску многим осадочным породам. Окисление растворенного в природных водах закисного железа приводит к осаждению окисных железных руд на дне мелководных водоемов, в почвах, на поверхности горных пород. Таким способом образуются болотные железные руды, морские осадки с окисным железом, латериты, кора выветривания на серпентинитах.

Миграция железа в гипергенной зоне подчиняется определенным закономерностям, которые сводятся к следующему. Окислительные условия приводят к осаждению железа, восстановительные — к его растворению. Кислая реакция среды с низким рН в общем способствует растворению железа. Щелочные условия (рН ~ 8) вызывают осаждение железа в виде гидроокислов. Этими правилами можно руководствоваться при объяснении различных рудных концентраций железа в природе.

Осаждение окисного железа происходит во многих почвах с высоким значением рН, или, точнее, в почвенных горизонтах, где имеет место отчетливо выраженная щелочная реакция среды. В лесных почвах ввиду кислой реакции в верхних горизонтах происходит выщелачивание железа и последующее его осаждение в нижних горизонтах в виде так называемого ортштейна. Аналогичные процессы происходят в тундровых почвах.

В результате круговорота воды и процессов выветривания железо в огромных количествах выносится в моря и океаны. В среднем в реках мира около 0,7 мг/л Fe, в морской воде — 0,01 мг/л, или $1 \cdot 10^{-6}$ %. Дефицит железа в морской воде связан с плохой растворимостью главным образом окисного железа. Вынос железа реками в океан происходит в разнообразных формах — в виде грубых взвесей обломков минералов и пород, содержащих железо в кристаллической решетке (силикатов, глинистых минералов), в виде коллоидов, содержащих железо в адсорбированном состоянии, в виде гидратов $\text{Fe}(\text{OH})_3$, гуматов и органических соединений закисного железа. По А. П. Виноградову, различают нефилтующиеся и филтующиеся формы железа в морской воде. К нефилтующимся относятся грубые

звеси — глинистые частицы, несущие Fe в виде минералов и их осколков размерами до 1 мм (эти частицы быстро осаждаются у берегов и в дельтах рек). Частицы размером 0,01 мм, которые могут содержать смесь $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, FeS_2 , сульфидов, гуматов и других органических комплексов железа, по всей вероятности, — основная форма нахождения железа в морской и океанической воде.

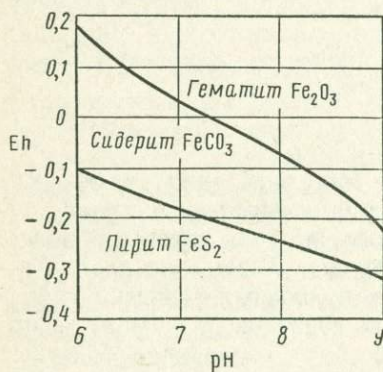


Рис. 68. Поля устойчивости минералов железа при разных значениях pH и Eh

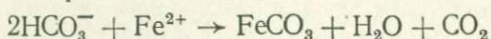
К фильтрующимся формам железа относятся ионные формы, растворимые комплексы, в том числе органические соединения железа, и, наконец, железо детритовых частей планктонных организмов. По мере гибели и растворения этих частей определенное количество железа переходит в раствор в виде гидратов и других форм, которые проходят через фильтр.

В морских и пресноводных водоемах железо осаждается в различных минералогических формах в зависимости от pH и Eh среды. В. С. Крамбейн и Р. М. Гаррелс рассчитали поля устойчивости ведущих минералов железа в зависимости от pH и Eh. Графически это представлено на рис. 68.

В любом открытом или замкнутом водоеме мы можем выделить главные реагенты, которые способствуют осаждению минералов железа. Это O_2 (растворенный), CO_2 и H_2S . Как в морских, так и в континентальных водоемах железо растворяться может из детритового материала при условии, что растворы закисного железа будут устойчивыми (т. е. при низких значениях pH и Eh в зоне водоема с растворенным CO_2).

Зоны с CO_2 могут возникать в некоторых замкнутых морских бассейнах при слабой вертикальной циркуляции воды, позволяющей установление химической стратификации. В этих условиях масса органического вещества сохраняется на дне, образуя гиттию или сапропель в осадке. При этом сульфаты морской воды бактериально восстанавливаются до элементарной серы, которая переходит в H_2S с последующей диффузией в верхние горизонты. В более или менее застойных водоемах при поступлении остатков растительности и их захоронении в вертикальном разрезе образуются три зоны — глубинная сероводородная, средняя углекислая и верхняя кислородная. В соответствии с этим формируются устойчивые соединения окисного железа в верхней зоне, закисного (карбонаты) в зоне CO_2 и сульфидного в зоне H_2S . Наиболее благоприятная зона для миграции железа — зона CO_2 , лишенная кислорода (средняя часть зоны). В условиях этой зоны железо может растворяться непосредственно из донных отложений. Характерные особенности миграции железа в водоемах с раз-

личным значением рН и Eh в разных слоях представлены схематически на рис. 69. Естественно, что в природе могут быть разные условия — от хорошо стратифицированных водоемов и зараженных H_2S (Черное море) до полностью окисленных водоемов. В зоне устойчивого CO_2 -заражения устанавливается бикарбонатная система, способствующая осаждению сидерита по схеме



Кроме окислов, карбонатов и сульфидов железа в процессе осадкообразования формируются также сложные силикаты железа: глауконит и шамозит. В глауконитах преобладает окисное железо, в шамозитах закисное. Глауконит образуется в настоящее время у южных побережий Африки и Австралии.

Различные осадочные породы содержат соединения железа различной степени окисления. Это позволило Л. В. Пустовалову выделить

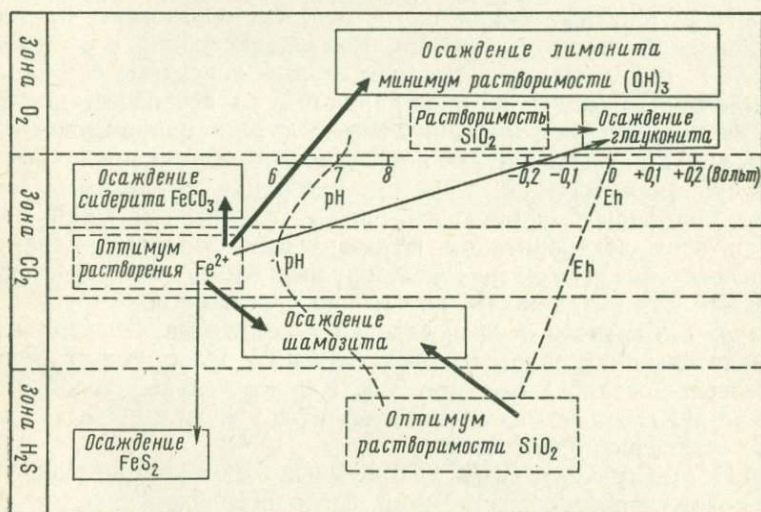


Рис. 69. Условия миграции и осаждения Fe. Стрелки показывают направление миграции (по Г. Борхерту, 1965)

пять морских геохимических фаций: 1) сероводородную, 2) сидеритовую, 3) шамозитовую, 4) глауконитовую и 5) окислительную. Близкие к этому четыре фации железистых отложений были выделены для лейасовых железорудных месторождений у Гарцбурга А. К. Батахария (1958): а) лимонитовая фация; б) переходная фация с преобладанием лимонита, но с возрастающим количеством шамозита; в) шамозитовая фация с ведущим значением шамозита, но возрастающим содержанием сидерита; он может быть обозначен как переходная сидерит-шамозитовая фация; г) пиритная фация с малым количеством сульфида железа, но все же пирит является здесь типичным минералом.

Максимальная концентрация железа в осадочных толщах наблюдается в докембрийских железокремнистых формациях, с ними связаны уникальные месторождения железных руд мирового значения (Кривой Рог, КМА в СССР, Верхнее Озеро в США и Канаде, Минас Жейрас в Бразилии и др.). Большинство этих формаций метаморфизовано. Однако сохранились и слабо метаморфизованные разности, позволяющие восстановить первичные условия седиментации. В них Г. Джеймс (1955) выделил четыре типа фаций: сульфидные, карбонатные, силикатные и окисные.

К сульфидным фациям относятся графитовые, богатые пиритом углисто-филлитовые (аспидные) сланцы, содержащие до 40% пирита и 10% органогенного углерода, представленного главным образом графитом. К карбонатным фациям относятся сидерито-кремнистые породы, состоящие из 60% карбоната (сидерита), 30% кремнезема и небольших количеств графита, фосфата и хлорита. Силикатные фации пород состоят из сидерита, магнетита, железистых хлоритов и кремнезема. Окисные фации почти целиком образованы из тонких переслаиваний гематита и кварца. Все четыре фации в общем соответствуют окислительно-восстановительным условиям образования.

Выделенные фации распространяются на все известные докембрийские железистые формации в общем стратифицированном порядке: нижние стратиграфические подразделения состоят преимущественно из сульфидных фаций, а средние и верхние из окисных. Правда, иногда сульфидные фации завершают стратиграфический разрез.

Для всех докембрийских железорудных формаций характерно тонкостоекое переслаивание железорудных минералов с кремнеземом (кварцем). Эта ритмичность, по мнению большинства авторов (Н. М. Страхов, Т. Сакамото и др.), связана с сезонными изменениями рН и окислительно-восстановительных условий в области сноса вещества и в бассейне осадконакопления. Так, в окислительных условиях увеличение рН вызывает осаждение гематита, уменьшение рН способствует осаждению кремнезема.

По Н. М. Страхову, вынос растворимых соединений железа с суши происходит главным образом зимой, когда питание рек осуществляется преимущественно за счет грунтовых вод, выщелачивающих железо из почвенных и более глубоких горизонтов. Летом в основном с поверхности суши выносятся кремнезем.

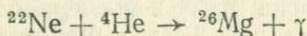
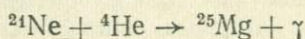
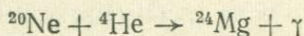
Обогащенные железом формации докембрия в дальнейшем подвергались различного рода эпигенетическим изменениям, которые местами привели к выносу кварца и образованию богатых и крупных железорудных залежей.

В живых организмах железо играет важную физиологическую роль, влияет на фотосинтез и участвует в кровообращении многих животных. Однако непосредственно накопление железа в значительных количествах характерно для немногих организмов. В этом отношении примечательны железобактерии, окисляющие Fe^{2+} и образующие при этом лимонит. Диатомовые и другие микроорганизмы усваивают железо из нерастворимых коллоидов. Железо потребляет также зоопланктон с красной кровью (мелкие рачки). При гибели

этих организмов определенное количество железа поступает в раствор. В качестве особых случаев концентрации железа организмами можно отметить наличие магнетита в зубах современных *Polyplocophora* и гетита в радуле гастропод (Лоуенстам, 1962).

МАГНИЙ

Магний относится к основным элементам космоса. Он состоит из трех стабильных изотопов с относительным распространением ^{24}Mg — 78,60%, ^{25}Mg — 10,11 и ^{26}Mg — 11,29%. По мнению астрофизиков, образование изотопов магния происходит в недрах массивных звезд при так называемом гелиевом сгорании и α -процессе, в результате которых к ядрам уже ранее возникшего неона добавляются гелиогруппы по схемам:



Преобладание четного изотопа ^{24}Mg в основном определяет относительно высокую распространенность магния в природе (табл. 94).

Таблица 94

Распространение магния в природных системах

Природные системы	Mg, массовые %	Mg : 100 Si атомное	Природные системы	Mg, массовые %	Mg : 100 Si атомное
Земная кора в среднем	1,87	8,5	Ультрасосновные	25,9	157,0
Осадочные породы	1,34	6,48	Каменные метеориты	14,0	90,0
Кислые	0,56	2,0	Земля в среднем	11,03	—
Средние	2,18	9,67	Солнечная атмосфера . .	—	79,37
Основные	4,5	2,16			

По распространению в солнечной атмосфере магний занимает девятое место среди всех элементов и второе место среди металлов (после железа). В веществе метеоритов в целом магний принадлежит к числу ведущих металлов. Его содержание в смеси метеоритного вещества несколько превышает содержание железа. В каменных метеоритах (хондритах разного типа) магний занимает третье место после кислорода и кремния. Химическое поведение магния отличается склонностью к концентрации в силикатной фазе — в составе оливинов и пироксенов (энстатитов). Здесь он проявляет себя как литофильный (оксифильный) элемент.

В металлической фазе метеоритов магния очень мало. Так, в металлической фазе Сихоте-Алинского метеорита А. А. Явнель установил $10\text{--}30 \cdot 10^{-4}\%$ Mg, а в троилитовой фазе $10 \cdot 10^{-4}\%$.

В редких случаях магний может проявлять халькофильные свой-

ства. Так, в энстатитовом ахондрите Старое Песьяное обнаружено присутствие сульфида магния MgS наряду с ольдгамитом и добреелитом в троилитовой фазе. Это указывает в общем на низкую взаимную растворимость сульфидных фаз $MgS - CaS - FeS$.

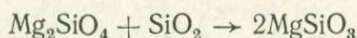
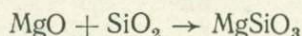
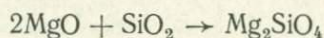
Кроме обычных силикатов, в углистых хондритах магний находится в составе серпентина. В углистых хондритах отмечены также сульфат и карбонат магния. В двух оливин-пихонитовых хондритах обнаружен редкий акцессорный минерал — шпинель $[Mg Al_2O_4]$. Наиболее характерны в природе соединения магния с кислородом.

По Г. Юри и Г. Крейгу, среднее содержание MgO в хондритах группы H 22,93%, группы L 24,55%. Если принять группу H в качестве типичного среднего метеоритного вещества, то среднее массовое содержание магния составит 14%.

Во всех устойчивых соединениях магний выступает как двухвалентный металл, химически весьма активный. Внешняя электронная оболочка магния типа $3s^2$. При потере двух электронов магний переходит в ион Mg^{2+} , с которым в основном связана его геохимическая история. Радиус иона Mg^{2+} в шестерной координации 0,074 нм близок к ионному радиусу Fe^{2+} 0,080 нм. Это предопределяет их общую геохимическую судьбу во многих гипогенных геохимических процессах. Энергия ионизации $Mg^0 \rightarrow Mg^+ \rightarrow Mg^{2+}$ соответственно равна 7,64 и 15,03 эВ.

Магний легко окисляется и дает очень устойчивый окисел (периклаз) с температурой плавления 2800°C. Магний входит в состав 220 минеральных видов.

В первоначальной магме, по мнению Н. В. Белова, существуют отдельные молекулы MgO , которые по мере снижения температуры начинают взаимодействовать с комплексными анионами кремнекислородных тетраэдров, образуя последовательный ряд силикатов:



В рядах Боуэна — Розенбуша они дают левую последовательность.

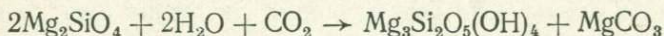
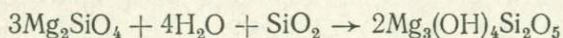
Распределение магния в изверженных горных породах в большинстве случаев сопровождается ионом закисного железа. Поскольку ион Fe^{2+} имеет большие размеры, чем ион Mg^{2+} , замещение магния железом в кристаллических решетках породообразующих минералов приводит к увеличению межатомных расстояний и энергетически является менее выгодным. Поэтому при кристаллизации железистомагнезиальных минералов, таких как оливины, пироксены, шпинели, ферромагнезиальные слюды, первые выделяющиеся фракции отчетливо обогащены магнезиальными компонентами, а последние соответственно железистыми компонентами. Так, оливин из дунитов содержит только 6% FeO . В перидотитах и дунитах мы встречаем орторомбические пироксены энстатит-бронзитовой серии, которые состоят преимущественно из $MgSiO_3$. Железистый компонент составляет лишь 10 молекулярных процентов. Но в остальных магмах этой серии мы

уже встречаем орторомбические пироксены гиперстеновой группы с 40% (молекулярных) FeSiO_3 . Подобным же образом от дунитовых пород к перидотитовым и габброидным и более кислым изменяется состав шпинелей: $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{FeAl}_2\text{O}_4$.

Кристаллохимические параметры позволяют замещать магний в кристаллических решетках ионами Li^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Sc^{3+} , In^{3+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} . Однако ввиду малой распространенности этих элементов они входят в состав магнезиальных силикатов в небольших количествах. Наиболее типичным является вхождение иона никеля в ранние магнезиальные силикаты. Никель преимущественно концентрируется в силикатах ранних этапов кристаллизации — в оливинах дунитов и перидотитов. Это определяется, вероятно, тем, что никель как переходный элемент имеет большую прочность связи в ортосиликатах, чем магний. Так, межатомные расстояния между центрами ионов меньше у Ni_2SiO_4 , чем у Mg_2SiO_4 .

Заметное вхождение иона лития в магнезиальные или железисто-магнезиальные минералы наиболее вероятно у минералов последних стадий кристаллизации, когда в остаточных расплавах концентрация лития становится повышенной.

При гидротермальных процессах происходит гидратация магнезиальных минералов магматических горных пород, которая приводит к образованию серпентина и талька. Процесс серпентинизации оливина может быть выражен следующими реакциями:



Гидратация магнезиальных пироксенов приводит к образованию талька $\text{Mg} \cdot (\text{OH})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10}$. При гидратации диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ образуются серпентин и тальк, и оба минерала встречаются совместно. За счет диопсида может также возникать тремолит.

В процессах гидратации участвуют остаточные термальные растворы как дериваты той же самой магмы, из которой возникли ранее безводные магнезиальные силикаты. При гидратации алюминиевых железистомагнезиальных силикатов, таких как биотит, кордиерит или алюминиевый авгит, близкий к диаллагу, образуются минералы группы хлорита.

Среди гидротермальных магнезиальных минералов встречается доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ как двойная соль кальция и магния. В доломитах магний может замещаться двухвалентными ионами железа и марганца — анкерит $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}) [\text{CO}_3]_2$.

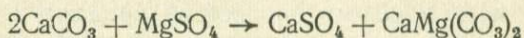
Геохимия магния в процессах выветривания и почвообразования изучена довольно хорошо. Первым продуктом выветривания оливина является серпентин, пироксена — тальк. При дальнейшем химическом выветривании из силикатных минералов под воздействием бикарбонатных растворов освобождается ион Mg^{2+} . При осаждении Mg^{2+} карбонатным ионом образуются магнезит MgCO_3 , доломит. Значительные массы оливиновых пород превращаются в магнезиты. Этот процесс

сопровождается выносом кремнезема. Часть SiO_2 осаждается на месте в виде аморфного опала.

Ионы магния выносятся природными водами в моря и океаны, куда также поступают обломки минералов и пород, в которых магний присутствует внутри кристаллической решетки. При образовании коллоидов в процессе выветривания магнезиальных изверженных пород образуются монтмориллонит $(\text{Al}, \text{Mg})_2 (\text{OH})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (преимущественно за счет туфов), сепиолит $\text{Mg}_3(\text{OH})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, палыгорскит $(\text{Mg}, \text{Al})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, который дает спутанно-волокнистые разности, плавающие в воде. В осадочных породах магний встречается преимущественно в составе детритовых: хлорита, серпентина, талька, биотита и флогопита.

В общем в осадочных толщах содержание магния понижено по сравнению со средним содержанием в земной коре. Это объясняется его выносом в гидросферу, где он в ряду катионов занимает второе место после натрия. В континентальном стоке речных вод в современную эпоху Mg/Na близко к единице. А. П. Виноградов допускает, что отношение Mg/Na в речном стоке далекого геологического прошлого было большим, чем сейчас. Вместе с тем вынос магния из океанической воды в результате осаждения в прошлом был более интенсивным и это отразилось в массовом формировании доломитов в докембрийское время.

Осаждение магния из морской воды в осадки связано с образованием доломитов и захватом Mg морскими организмами. Осаждение доломитов происходит в неглубоких морях, изолированных бассейнах в связи с испарением и образованием пересыщенных растворов. Образование доломита из пересыщенных растворов идет по пути замещения твердого кальцита по схеме



Происходит обмен между CaCO_3 и ионами пересыщенного раствора. По А. П. Виноградову, с этим связано фракционирование изотопов магния. Так, в доломитах отношение $^{24}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$ составляет 7,55, в то время как нормальное отношение равно 7,43. Доломит обогащается более легким изотопом магния. Этот процесс также сопровождается фракционированием изотопов кислорода и отчасти углерода. Происходит обогащение доломита ^{18}O ($\delta^{18}\text{O} = 5\text{‰}$) по сравнению с исходным кальцитом и в несколько меньшей степени ^{13}C . Эти данные изотопной геохимии указывают, что образование доломита происходит из морских растворов, по составу близких к нормальному морю. Подобный процесс осаждения доломита происходит, по А. П. Виноградову, на атоллах ниже уровня моря. При этом имеет место выгрыш объема, так как структурная ячейка доломита меньше объема суммы $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$. Доломит выпадает в осадок также в содовых и сульфатных озерах в качестве первой фазы. В древние эпохи не исключена была возможность непосредственного осаждения молекулы доломита из нормальной морской воды.

Изучая химический состав осадочных пород Русской платформы от докембрия до новейших отложений, А. П. Виноградов и А. Б. Ро-

нов (1956) установили общий ход изменения в них содержания Са и Mg. В докембрийских известняках в среднем обнаружено 12,6% Mg, а в современных — до 1%. Таким образом, более древние известняки оказываются более магниезальными. Это могло быть связано как с первичными условиями седиментации, так и с метасоматическим замещением кальцита магниезальным компонентом. Метасоматическое преобразование путем замещения кальция магнием прекращается в большинстве случаев тогда, когда устанавливается состав нормального доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Доломит в целом относится к породам, весьма бедным редкими элементами.

Магний концентрируется в условиях образования эвапоритовых отложений не только в виде доломита. Большинство соединений магния кристаллизуется из пересыщенных растворов морской воды во время испарения и представлено гидратированными хлоридами и сульфатами, которые выделяются сами по себе или одновременно с калием и более редко с кальцием. Магний присутствует в пересыщенном растворе как гексагидратный ион, в котором шесть молекул воды группируются вокруг каждого металлического иона по шести углам в виде октаэдра. Поэтому ион магния в кристаллических солях часто ассоциируется с шестью молекулами воды, как это мы встречаем у бишофита $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Магнезиальные минералы кристаллизуются из морской воды позднее, чем основная масса ангидрита и каменной соли. Причина этого заключается в преобладании натрия над магнием в морской воде и повышенной растворимости магниевых соединений по сравнению с низкой растворимостью кальций-сульфата. Поэтому только в относительно немногих месторождениях солей каменная соль и гипс захватывают соли магния и калия. Во многих случаях такой захват легко удаляется вторичными растворами.

Содержание следов катионов, соизмеримых по своим кристаллохимическим параметрам с магнием, в морских эвапоритовых месторождениях магния исключительно низкое. Иногда присутствуют ионы закисного железа, но позже они окисляются до трехвалентного состояния и выделяются в виде мелких кристаллов гематита. Скудность катионов, соизмеримых с Mg^{2+} , в морской воде в основном определяет их отсутствие в магниевых солях морского происхождения.

Магний присутствует в составе скелетной части многих живых организмов, входит в состав хлорофилла, участвует в образовании углеводов, эфирных масел в растениях. Дефицит магния вызывает заболевания растений и животных (хлороз у растений и «травянистую пентанию» у домашних животных). Поэтому почвы, бедные магнием, требуют магниезальных удобрений.

Химический анализ известковых оболочек и скелетов морских организмов показывает изменчивое количество MgCO_3 по сравнению с преобладанием CaCO_3 . Магнезиальный компонент присутствует в известковых скелетах — водорослей *Lithothamnium*, кораллов, иглокожих [*Echinodermata*], моллюсков, фораминифер и др. При этом карбонатные скелеты организмов теплых экваториальных вод содержат больше магния, чем скелеты тех же организмов или близких им

видов в холодных морских водах. А. П. Виноградов связывает это с быстрым ходом реакции образования карбонатов в тропиках. При этом захватывается относительно повышенное количество Mg^{2+} . В то же время присутствие Mg^{2+} ускоряет процесс образования осадков. Недавно (1965) отмечено наличие брусита $Mg(OH)_2$ в скелетах морских водорослей.

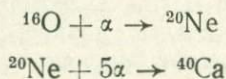
КАЛЬЦИЙ

Кальций подобно магнию — важнейший катион земной коры и каменных метеоритов. Атомы кальция содержат магическое число протонов ($Z = 20$) в ядрах, и это определяет прочность его ядерной системы и отражается на его изотопном составе. Среди легких элементов кальций представлен максимальным числом (6) стабильных изотопов, имеющих и соответствующее относительное распространение: ^{40}Ca — 96,97%, ^{42}Ca — 0,64, ^{43}Ca — 0,145, ^{44}Ca — 2,06, ^{46}Ca — 0,0033, ^{48}Ca — 0,185%.

В природе отмечаются относительно небольшие колебания изотопного состава кальция в разных системах, связанные с фракционированием и образованием ^{40}Ca за счет радиоактивного распада ^{40}K . Впрочем, последний процесс играет ничтожную роль в геохимическом балансе общей массы кальция земной коры и практически наблюдается только в чистых калиевых минералах (сильвин), лишенных постороннего кальция.

Доминирующее значение ^{40}Ca , определяющего в основном высокую распространенность кальция, связано с характером нуклида ^{40}Ca как дважды магического ($Z = N = 20$).

Естественный синтез изотопов кальция в космических условиях осуществляется, по данным астрофизики, путем α -процесса при последовательном добавлении α -частиц к ранее возникшим ядрам ^{16}O и ^{20}Ne в недрах горячих гигантов:



Менее распространенные изотопы кальция, вероятно, возникли в результате взаимодействия ^{40}Ca с нейтронами и протонами.

В целом, по А. Е. Ферсману, кальций относится к основным элементам космоса. По распространению в солнечной атмосфере он занимает 15-е место, но среди металлов находится на 5-м месте (табл. 95). По отношению к своим соседям по таблице Менделеева кальций резко преобладает (по правилу Гаркинса), особенно по сравнению со скандием, который на кривой космического распространения атомов образует так называемый скандиевый провал.

Кальций обнаруживает свойства типичного литофильного элемента. В природе он ведет себя как химически активный металл, легко окисляется с образованием CaO . В геохимических процессах выступает как двухзарядный катион Ca^{2+} . Внешняя электронная оболочка атома кальция построена по типу $4s^2$. Энергия ионизации $Ca^0 \rightarrow Ca^{1+} \rightarrow Ca^{2+}$ равна соответственно 6,11, 11,87 эВ.

Кальций относится к химически активным элементам земной коры. Его ионный радиус, равный 0,104 нм, очень близок к ионному радиусу натрия (0,092 нм). Это предопределяет их общую судьбу в геохимии магматического процесса.

Распространенность кальция в метеоритах уступает магнию и железу. В каменных метеоритах он присутствует главным образом в составе пироксенов и плагиоклазов. В большинстве хондритов анализы устанавливают 1—2,5% CaO. Более низкое его содержание ха-

Таблица 95

Распространенность кальция

Природная система	Ca, % (массовые)	Ca : 10 ⁶ Si атомное
Земная кора в среднем . .	2,96	8,8 · 10 ⁴
Осадочные породы	2,53	7,44 · 10 ⁴
Кислые породы	1,58	3,43 · 10 ⁴
Средние породы	4,65	1,25 · 10 ⁵
Основные породы	6,72	1,95 · 10 ⁵
Ультраосновные породы .	0,7	2,58 · 10 ⁴
Каменные метеориты . . .	1,40	5,45 · 10 ⁴
Земля в среднем (по А. Е. Ферсману)	1,38	—
Солнечная атмосфера . . .	—	4,5 · 10 ³

рактерно для энстатитовых хондритов. По Г. Юри и Г. Крейгу, среднее содержание кальция для группы хондритов *L* равно 1,96, для группы *H* — 1,95%. Среднее содержание в метеоритном веществе 1,40%. В энстатитовых хондритах и ахондритах с высокой степенью восстановления кальций также присутствует в виде сульфида — ольдгамита CaS.

Химическая активность кальция в земной коре проявляется в образовании многочисленных минеральных видов, число которых достигает 390, поэтому кальций относится к главным минералобразующим элементам. По числу образуемых минералов он занимает четвертое место после кислорода, водорода и кремния. Кальций образует минералы почти всех минералогических классов, за исключением самородных. Главнейшие минералы кальция, которые показывают его минералогическое разнообразие, можно перечислить в следующей последовательности:

- Окислы: перовскит CaTiO₃
пирохлор (Na, Ca)₂(Nb, Ti)₂O₆(F, OH)
- Сульфиды — ольдгамит CaS (в метеоритах)
- Галогениды — флюорит CaF₂
- Карбонаты: кальцит CaCO₃
арагонит CaCO₃
доломит Ca, Mg(CO₃)₂
- Сульфаты: ангидрит CaSO₄
гипс CaSO₄ · 2H₂O

Вольфраматы	— шеелит CaWO_4
Молибдаты	— повеллит CaMoO_4
Фосфаты:	хлор-апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ фтор-апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Бораты:	колеманит $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ иньоит $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ гидроборацит $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ индероборит $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Силикаты:	ларнит Ca_2SiO_4 гранаты $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ (андрадитовый ряд) везувиан $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_4$ сфен CaTiSiO_5 ринколит $(\text{Ca}, \text{Na})_6(\text{La}, \text{Ce})_2\text{Ti}(\text{SiO}_4)_4(\text{F}, \text{OH})_4$ аксинит $\text{Ca}_2(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{15}(\text{OH})$ датолит $\text{CaB}(\text{SiO}_4)(\text{OH})$
Са-пироксены	{ волластонит CaSiO_3 диопсид $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ геденбергит $\text{CaFe}(\text{SiO}_3)_2$ авгит $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$
Са-амфиболы	{ тремолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ актинолит $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ роговая обманка $\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Al}, \text{Fe})[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$
Са-эпидоты	{ цоизит $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ эпидот $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ ортит $(\text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Al}, \text{Fe})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{O}, \text{OH})$ пренит $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ильваит $\text{CaFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})$
Са-плаггиоклазы	{ анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ битовнит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 > \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ лабрадор $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 > \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Са-цеолиты	{ шабазит $(\text{Ca}, \text{Na}_2)(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ скольцит $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ гейландит $(\text{Ca}, \text{Na}_2)(\text{AlSi}_3\text{O}_8)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ филлипсит $(\text{Ca}, \text{K}_2)(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ десмин $(\text{Ca}, \text{Na}_2)(\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Среди магматических пород кальций занимает ведущее место в средних и основных, где он входит преимущественно в состав основных плаггиоклазов, меньше его в кислых породах и еще меньше в ультраосновных, в которых собственно кальциевые минералы могут отсутствовать. Минералогические формы нахождения кальция в изверженных горных породах отличаются в целом большим разнообразием и их можно разделить на шесть групп.

1. Плаггиоклазовые полевые шпаты — наиболее распространенные минералы. Они представляют собой изоморфные смеси (твердые растворы) анортита и альбита. Большая плотность ионной связи между Ca^{2+} и комплексным анионом $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{2-}$ по сравнению с Na и комплексным анионом $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^-$ определяет и более высокую температуру плавления анортита (1550°C) по сравнению с альбитом (1118°C). В ряду плаггиоклазов анортитовый компонент начинает кристаллизоваться первым.

2. Кальциевые моноклинные пироксены представляют собой обычно метасиликаты кальция, магнезия и закисного железа. К ним относятся диопсид $\text{Ca}, \text{Mg}(\text{SiO}_3)_2$, геденбергит $\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}(\text{SiO}_3)_2$, авгит $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$.

3. Моноклинные амфиболы представляют собой различные комплексные смеси типа $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH}, \text{F})_2\text{Si}_8\text{O}_{22}$ (тремолит).

4. Апатит в небольших количествах встречается почти во всех изверженных горных породах. Представляет собой изоморфную смесь $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ и $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$.

5. Минералы эпидот-цоизитовой группы и сфен. В нефелиновых сиенитах, сиенитах и некоторых гранитах встречаются малые количества сфена CaTiSiO_5 . В нефелиновых сиенитах и генетически с ними связанных породах мы встречаем карбонатно-силикатный минерал канкринит $3\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{CaCO}_3$, первичный кальцит, а также цирконий-содержащие силикаты кальция и натрия — катаплеит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, эвдиалит $(\text{Na}, \text{Ca})_6\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}(\text{OH}, \text{Cl})$, эвколит $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Fe})_6\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}(\text{OH}, \text{Cl})_2$. Небольшое содержание кальция отмечается в фельдшпатоидах и минералах цоизитовой группы.

6. Особые минеральные ассоциации основных пород — габбро и базальтов. В некоторых редких породах этого типа, имеющих главным образом щелочной характер, встречается мелилит как существенно изоморфная смесь акерманита $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, геленита $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ и содалита. Другими кальциевыми минералами в породах этого типа являются монтичеллит CaMgSiO_4 и перовскит CaTiO_3 .

В гидротермальном процессе возникают такие минералы кальция, как флюорит и цеолиты. Существенной особенностью кальциевых минералов в процессе гидротермальной деятельности является сосюритизация. Она заключается в расщеплении плагиоклазов на два составных минерала с образованием гидроксильного комплекса анортита. Сосюритизация превращает первичный плагиоклаз в псевдоморфозы, в которых альбит остается неизменным, а анортит превращается в минералы цоизитовой группы, которые имеют общую формулу $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$.

Размеры ионного радиуса кальция в минералах принципиально дают возможность широких изоморфных замещений следующими ионами:

одновалентными	— Na, Ag
двухвалентными	— Mn, Cd, Vb, Hg, Sm, Eu, Sr, Pb
трехвалентными	— Lu, Vb, Tm, Er, Tl, Ho, V, Dy, Tb
четыревалентными	— Ce, U, Th

Наиболее отчетливо в природе выражен изоморфизм Na — Ca. Остальные типы изоморфных замещений имеют место преимущественно в аксессуарных минералах кальция, например в апатите. Присутствие редких земель в кальциевых минералах (фосфатах) — довольно распространенное явление.

В процессах химического выветривания кальций выщелачивается из минералов природными водами. По отношению к выветриванию кальциевые минералы образуют следующую последовательность: плагиоклаз < кальциевый авгит < кальциевый амфибол. В группе плагиоклазов богатые кальцием разности выветриваются скорее, чем натриевые.

Природные растворы, энергично удаляющие кальций, содержат значительные количества гидрокарбонатного иона. Зато в почвах

гумидных зон наблюдается дефицит кальция. Очень мало его и в разных типах коры выветривания. Объясняется это высокой миграционной подвижностью данного элемента.

В ионном стоке материков кальций занимает первое место среди катионов. Рекаки он выносятся главным образом в виде взвесей карбонатов, сульфатов и бикарбоната $\text{Ca}[\text{HCO}_3]_2$ в растворенном состоянии. Геохимическая история кальция в океане связана с карбонатной системой равновесия, температурой воды и деятельностью живых организмов. Она была обстоятельно изучена Г. Ваттенбергом (1937).

Холодные воды высоких широт и морские глубины недосыщены CaCO_3 благодаря низким температурам и рН. В этом случае CO_2 в морской воде становится сильной кислотой и растворяет CaCO_3 донных отложений. Это отражается на организмах моря, которые в северных широтах избегают строить свои скелеты из CaCO_3 . В экваториальной зоне между 30° с. ш. и 30° ю. ш. установлена область пресыщения CaCO_3 . Здесь наблюдается массовый рост коралловых рифов, у многих организмов массивные карбонатные скелеты и раковины. Вообще кальций является характерным элементом огромного числа организмов, начиная от глобигерин до высших млекопитающих.

Миграция Ca^{2+} в океане с участием организмов — наиболее важное звено в его круговороте. По А. П. Виноградову, реки ежегодно приносят $1 \cdot 10^{15}$ г CaCO_3 в океан (по расчету из ионного стока), примерно столько же его захороняется в донных отложениях океана (табл.96)

Таблица 96

Распределение кальция в биосфере (Виноградов, 1967)

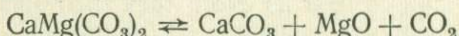
Природная система	Ca, г	Природная система	Ca, г
Все организмы	$3 \cdot 10^{16}$	Все донные отложения океана	$196,0 \cdot 10^{21}$
Растворено в океане	$0,65 \cdot 10^{21}$	Все осадочные породы .	$235,0 \cdot 10^{21}$
Пелагические осадки океана	$46,0 \cdot 10^{21}$	Карбонаты	$200,0 \cdot 10^{21}$

Живые организмы моря концентрируют кальций в виде арагонита и кальцита. Арагонит, однако, неустойчив и переходит со временем в кальцит. Арагонит в известняках древнее мела не встречается. В океане мы сталкиваемся с уникальными явлениями быстрого роста крупных кристаллов в отдельных организмах. В некоторых раковинах двухстворчатых моллюсков встречаются кристаллы кальцита длиной свыше 7 см, в тропических морях обитают ежи, имеющие длинные иглы из кальцита. У многих иглокожих наблюдается адаптация живого тела организмов к форме кристаллов. Как отмечал В. М. Гольдсмит, в этом случае мы встречаем особый род «симбиоза» между организмами и кристаллами.

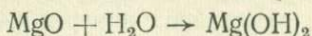
Небольшая часть ионов кальция морской воды осаждается в замкнутых водоемах в эвпоритовых условиях химическим путем. При

относительно низких температурах осаждается ангидрит, который кристаллизуется из концентрированного рассола. При вторичных процессах, когда инфильтрационные воды действуют на ангидрит солевых отложений, обычно образуется гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Гипс также встречается в эвпоритах из почвенных растворов, особенно в аридных условиях. Другими более сложными солями кальция морского происхождения в эвпоритах являются полигалит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и тахигидрит $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

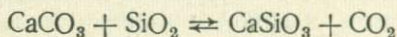
Попадая в зону метаморфизма, осадочные минералы кальция (преимущественно кальцит) начинают взаимодействовать с силикатными минералами и с растворами. Возникают новые минеральные ассоциации, в которых кальций находится в иной минералогической форме. Так, при термальном метаморфизме доломит превращается в смесь кальцита и периклаза согласно реакции



При вторичной гидратации периклаз переходит в брусит по схеме



Особое значение имеют реакции, связанные с термальным метаморфизмом известняков и формированием силикатов кальция. В простом случае происходит реакция между кальцием и кремнеземом с образованием волластонита CaSiO_3 и выделением углекислоты:



В 1912 г. В. Гольдшмидт вычислил давление равновесия образования волластонита, используя теорему Нернста (рис. 70). Диаграмма В. Гольдшмидта показывает зависимость между температурой и давлением для разных минеральных ассоциаций. Кривая равновесия парциального давления CO_2 разделяет диаграмму на два поля. Одно поле соответствует равновесию кальцита и кварца, другое поле — волластониту. Аналогичные диаграммы могут быть построены и для других кальцийсодержащих силикатов или кальций-магниевых силикатов.

Полевые наблюдения показывают, что в окремнелых доломитах при возрастании температуры магний первый реагирует с кремнеземом и образует магниезный ортосиликат по следующей реакции:

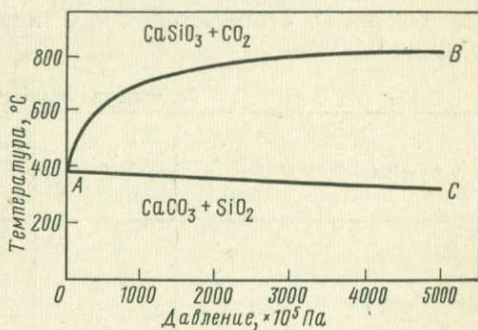
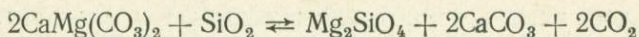


Рис. 70. Диаграмма зависимости устойчивости соединений кальция от температуры и давления

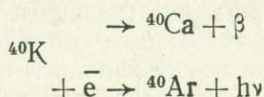


Такой процесс называется дедоломитизацией. К нему близок процесс формирования периклаза (MgO) из кальцита и доломита. При контактово-метаморфических процессах, когда кислая магма взаимодействует с известняками, образуются скарны, представляющие собой сложные минеральные ассоциации, в состав которых входят Са-пироксены, Са-гранаты и др.

КАЛИЙ

Калий подобно натрию относится к важнейшим щелочным металлам верхней литосферы и является важнейшим компонентом живого вещества планеты.

Природный калий состоит из смеси трех изотопов со следующим относительным распространением: ^{39}K — 93,08 %, ^{40}K — 0,0119 и ^{41}K — 6,91 %. Очевидно, что распространенность калия определяется главным образом ведущим значением изотопа ^{39}K . Центральный изотоп калия ^{40}K неустойчив и через β -распад и электронный захват переходит в соседние изобары кальция и аргона по схеме



Превращение калия в аргон явилось основой для разработки калий-аргонового метода ядерной геохронологии, который успешно применяется ко многим калийсодержащим породам и минералам.

Космическая распространенность калия как элемента нечетного невелика по сравнению с четными кальцием и аргоном (табл. 97). Непосредственно в самих метеоритах распространенность калия значительно уступает натрию. Обычные хондриты характеризуются в общем довольно однообразным содержанием калия — от 0,075 до 0,105 %. Среднее содержание для 32 хондритов равно 0,088 %. Угlistые хондриты отличаются более низким содержанием калия — от 0,032 до 0,06 %.

Таблица 97

Распространенность калия

Природная система	К, массовые %	К : Na		К : 10^6 Si атомное
		массовое	атомное	
Земная кора в среднем . .	2,5	1,0	0,6	$5,8 \cdot 10^4$
Осадочные породы	2,28	3,5	2,0	$6,87 \cdot 10^4$
Магматические породы:				
кислые	3,34	1,2	0,7	$7,41 \cdot 10^4$
средние	2,3	0,6	0,45	$6,34 \cdot 10^4$
основные	0,83	0,4	0,25	$2,48 \cdot 10^4$
ультраосновные	0,03	0,05	0,04	$1,13 \cdot 10^3$
Каменные метеориты . . .	0,085	0,012	0,07	$3,4 \cdot 10^3$
Солнечная атмосфера . . .	—	—	0,04	$1,58 \cdot 10^3$

В массовом отношении калия больше в осадочных толщах и в кислых изверженных породах, чем натрия. В целом в литосфере массовые кларки калия и натрия практически одинаковы.

Строение внешней электронной оболочки калия выражается $4s^1$. Энергия ионизации $K^0 \rightarrow K^+ + \bar{e}$ равна 4,34 эВ. Ион калия приобретает электронную конфигурацию аргона. Атомный радиус калия равен 0,236 нм, ионный радиус 0,133 нм. По размерам ион калия наиболее крупный среди других ведущих катионов литосферы. Поэтому объемный кларк калия занимает второе место после кислорода O^{2-} в земной коре.

Калий — химически активный металл, в самородном состоянии не встречается и относится к типичным литофильным элементам. Во всех химических соединениях на Земле выступает как одновалентный металл. Металлический калий в воздухе быстро окисляется до K_2O . Химическая активность калия в земной коре проявляется в образовании многочисленных минеральных видов, число которых достигает 115 (вдвое меньше, чем у натрия). Важнейшие минералы калия следующие:

Галогениды:	силвин KCl карналлит $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$						
Нитраты:	К-селитра KNO_3						
Карбонаты:	калицинит $KHCO_3$						
Сульфаты:	лангбейнит $K_2Mg_2(SO_4)_3$ полигалит $K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ каинит $KMg(SO_4)Cl \cdot H_2O$ алунит $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ калиборит $KMg_3B_{11}O_{19} \cdot 7H_2O$						
Бораты:	Силикаты:						
К-полевые шпаты	<table> <tbody> <tr> <td rowspan="3"> $\left\{ \begin{array}{l} \text{ортоклаз} \\ \text{микроклин} \\ \text{санидин} \end{array} \right\}$ </td> <td>$KAlSi_3O_8$</td> </tr> <tr> <td>лейцит $K(AlSi_2O_6)$</td> </tr> <tr> <td>флогопит $KMg_3(Si_3AlO_{10})(F, OH)_2$</td> </tr> </tbody> </table>	$\left\{ \begin{array}{l} \text{ортоклаз} \\ \text{микроклин} \\ \text{санидин} \end{array} \right\}$	$KAlSi_3O_8$	лейцит $K(AlSi_2O_6)$	флогопит $KMg_3(Si_3AlO_{10})(F, OH)_2$		
$\left\{ \begin{array}{l} \text{ортоклаз} \\ \text{микроклин} \\ \text{санидин} \end{array} \right\}$	$KAlSi_3O_8$						
	лейцит $K(AlSi_2O_6)$						
	флогопит $KMg_3(Si_3AlO_{10})(F, OH)_2$						
Слюды	<table> <tbody> <tr> <td rowspan="5"> $\left\{ \begin{array}{l} \text{биотит} \\ \text{мусковит} \\ \text{лепидолит} \\ \text{апофиллит} \\ \text{глауконит} \end{array} \right\}$ </td> <td>$K(Mg, Fe)_3(Si_3AlO_{10})(OH, F)_2$</td> </tr> <tr> <td>$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$</td> </tr> <tr> <td>$KLi_{1,5}Al_{1,5}(AlSi_3O_{10})(F, OH)_2$</td> </tr> <tr> <td>$KCa_4(Si_4O_{10})F \cdot 8H_2O$</td> </tr> <tr> <td>$K_{<1}(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Al, Mg)_{2-3}[Si_3(Si, Al)O_{10}](OH)_{2n} \times H_2O$</td> </tr> </tbody> </table>	$\left\{ \begin{array}{l} \text{биотит} \\ \text{мусковит} \\ \text{лепидолит} \\ \text{апофиллит} \\ \text{глауконит} \end{array} \right\}$	$K(Mg, Fe)_3(Si_3AlO_{10})(OH, F)_2$	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	$KLi_{1,5}Al_{1,5}(AlSi_3O_{10})(F, OH)_2$	$KCa_4(Si_4O_{10})F \cdot 8H_2O$	$K_{<1}(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Al, Mg)_{2-3}[Si_3(Si, Al)O_{10}](OH)_{2n} \times H_2O$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{биотит} \\ \text{мусковит} \\ \text{лепидолит} \\ \text{апофиллит} \\ \text{глауконит} \end{array} \right\}$	$K(Mg, Fe)_3(Si_3AlO_{10})(OH, F)_2$						
	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$						
	$KLi_{1,5}Al_{1,5}(AlSi_3O_{10})(F, OH)_2$						
	$KCa_4(Si_4O_{10})F \cdot 8H_2O$						
	$K_{<1}(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Al, Mg)_{2-3}[Si_3(Si, Al)O_{10}](OH)_{2n} \times H_2O$						

В изверженных горных породах калий находится преимущественно в составе четырех минералов: 1) К-полевым шпате (ортоклаз или микроклин), 2) фельшпатоидном минерале лейците, 3) мусковите и 4) биотите. Крупный ионный радиус калия способствует накоплению его в кислых расплавах магматической эволюции, где он концентрируется в форме полевых шпатов и слюд.

По химическим свойствам калий близок к натрию, и это определяет их совместную миграцию в магматических расплавах и изоморфизм при высоких температурах. Однако в результате резкого различия в размерах их ионов при образовании твердых растворов калий и натрий разделяются, образуются пертитовые и антипертитовые структуры плаггиоклаза в калиевых полевых шпатах.

Геохимия калия в магматических горных породах связана главным образом с формированием двух возможных калиевых минералов: безводного калиевого полевого шпата и биотита. Как известно, биотит содержит одновалентный гидроксильный анион $[\text{OH}]^-$, который может замещаться фтором. Низкое содержание фтора во многих магматических системах ограничивает возможность образования биотитов, лишенных гидроксильной группы, и поэтому образование К-полевого шпата или биотита в большинстве случаев зависит от содержания воды в магме. Из габброидных магм (содержащих воду в соответствующем состоянии) выделяются гидроксилсодержащие биотиты. В этом случае ионы калия способствуют образованию последовательной серии пород от биотитового норита и биотитового габбро до биотитового диорита и кварц-биотитового диорита трондjemитового типа. В кислых магмах ввиду обилия кремнекислоты формируются главным образом К-полевой шпат и в меньшей мере слюды.

Условия накопления калия в форме фельдшпатоидного минерала лейцита (KAlSi_2O_6) в магматических породах еще недостаточно выяснены. Он редко встречается в глубинных plutонических породах. В вулканических породах он иногда замещает биотит. Если образование лейцита происходит в основных магмах, то кристаллы лейцита из-за малой плотности всплывают вверх и вызывают образование крупнозернистых пород типа италитов.

Гидротермальные постмагматические породы часто выносят значительные количества калия, который фиксируется в виде адуляра — низкотемпературной разности К-полевого шпата в андезитах и дацитах. Во многих случаях гидротермальные растворы, выносящие калий, преобразуют калиевые полевые шпаты в мусковит.

Гидротермальное выщелачивание и перетложение калиевых минералов под воздействием немагматических водных растворов приводит к образованию крупных кристаллов адуляра в альпийских жилах.

В условиях влажного климата при выветривании калийсодержащих минералов калий легко выщелачивается и переносится водными растворами. Однако вынос калия в коре выветривания происходит менее интенсивно, чем кальция или натрия. Это связано с тем, что ион калия в большей степени сорбируется тонкодисперсными минералами. Давно известно, что ионы калия легче адсорбируются некоторыми коллоидами (например, гидроокислами алюминия и железа), чем ионы натрия. В связи с большими размерами иона K^+ он легче деформируется под влиянием электрических полей заряженных коллоидных частиц. Реакции катионного обмена с глинистыми минералами также способствуют скорее фиксации калия, чем натрия. Эти факторы в целом приводят к разделению геохимической истории двух важнейших щелочных металлов земной коры. Значительная часть калия сохраняется в почвах, гидролизованных осадках, в то время как большая часть натрия выносится в океан. В составе материкового стока натрия в 2,5 раза больше, чем калия.

В почвах также происходит обмен между ионами калия и гидроксония H_3O^+ , которые имеют соизмеримо ионные размеры. Таким

способом калий может фиксироваться в гидрослюдах, каолините, монтмориллоните. Калий в большей мере, чем натрий, поглощается наземной растительностью, а также растениями моря.

Поступление калия в мировой океан менялось в течение геологической истории. Первичные континенты были сложены базальтовыми породами с низким содержанием калия, поэтому вынос его был незначительным. Впоследствии в связи с ростом гранитоидных масс и последующей их денудацией вынос калия увеличился. В настоящее время отношение K/Na в океанической воде равно 0,036, в кислых изверженных породах оно близко к 1, а в реках равно 0,4.

В осадочных породах калий концентрируется в разной степени. Больше и чаще всего он встречается в глинах и глинистых породах в форме сорбированных ионов, значительно меньше в терригенных отложениях, где он присутствует в кластических полевых шпатах. Почти совершенно лишены калия карбонатные породы — известняки, доломиты. В пелагических илах содержание K_2O обычно колеблется от 2,5 до 3,5%. Отношение K_2O/Na_2O в них равно 1,5, что приближается к значениям, которые известны для глин.

Калий — важнейший элемент живых организмов. Они содержат от 0,1 до 0,01% калия. В золе культурных растений до 25—60% K_2O . Некоторые организмы способны концентрировать калий в значительных количествах. Так, в гигантских водорослях *Macrocystis* содержание калия достигает 3% живой массы.

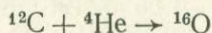
Наземные растения поглощают калий из почвы. При недостатке калия листья бледнеют и отмирают, семена теряют всхожесть. Калий легко попадает в клетки организмов и увеличивает их проницаемость для различных веществ. Он оказывает значительное влияние на обмен веществ и необходим растениям для фотосинтеза. При избытке или недостатке калия интенсивность фотосинтеза снижается, а интенсивность дыхания повышается.

В гипергенной зоне крупные концентрации калия встречаются относительно редко. Они представлены эвапоритовыми отложениями с сильвинитом и карналлитом. Еще реже встречаются нитраты калия в виде калиевой селитры KNO_3 органогенного генезиса (образуется в условиях аридного климата). При испарении морской воды в замкнутых водоемах выпадение в осадок калиевых солей происходит после гипса и поваренной соли, когда в рассоле остается только 1—4% первоначального объема воды. Этим в основном объясняется редкость крупных месторождений калийных солей.

КИСЛОРОД

Кислород — главный анион нашей планеты и составляет почти половину массы земной коры. Природный кислород состоит из трех стабильных изотопов со следующим относительным распространением: ^{16}O — 99,759%, ^{17}O — 0,037%, ^{18}O — 0,204%. Следовательно, высокая распространенность кислорода связана с ^{16}O . Этот изотоп является дважды магическим ($Z = N = 8$) и образует максимально устойчивую замкнутую ядерную систему. Согласно звездной теории ядер-

ного синтеза кислород возник в процессе гелиевого сгорания по схеме:



Более редкие изотопы кислорода ^{17}O и ^{18}O возникли в звездных условиях при протонных и нейтронных реакциях.

По космическому распространению кислород занимает третье место после водорода и гелия (табл. 98). Однако общее его количество в солнечной атмосфере значительно уступает водороду, и даже при соединении всего кислорода с водородом отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ для солнечного вещества будет равно 0,002, т. е. сохранится значительный избыток водорода.

Данные табл. 99 свидетельствуют о малой степени колебания отношения $\text{O} : \text{Si}$. Это подчеркивает их тесную химическую связь во всех оболочках Земли. Исключение представляет солнечная атмосфера, в которой отношение $\text{O} : \text{Si}$ на один порядок выше, чем в земных породах и метеоритах. В метеоритах весь кислород химически связан в силикатах и окислах. В хондритах группы *H* его содержание составляет 33%.

Таблица 98

Распространение кислорода

Природная система	O, массовые %	O : Si атомное
Земная кора в среднем . . .	47,0	2,8
Осадочные породы	52,8	3,89
Магматические породы:		
кислые	48,7	2,64
средние	46,0	3,1
основные	43,5	3,18
ультраосновные	42,5	3,9
Каменные метеориты	35,0	3,43
Земля в среднем		
Солнечная атмосфера	—	28,81

А. П. Виноградов, Е. И. Донцова и М. С. Чупахин (1958) определили изотопный состав кислорода метеоритов и горных пород и получили для отношения $^{16}\text{O} : ^{18}\text{O}$ следующие результаты:

Природные объекты	$^{16}\text{O} : ^{18}\text{O}$
Палласиты (3 обр.)	490,4
Хондриты (4 обр.)	490,3
Ахондриты (5 обр.)	490,1
Углистые хондриты (4 обр.)	488,9
Дуниты (5 обр.)	490,0
Базальты и диабазы (6 обр.)	489,2
Граниты (5 обр.)	488

Приведенные данные говорят о том, что существенной разницы между изотопным составом кислорода земных источников и метеоритного вещества нет.

Электронная оболочка атома кислорода состоит из двух внутренних и шести внешних электронов и выражается формулой $1s^2 2s^2 2p^4$. Два непарных электрона обуславливают двухвалентность кислорода. Ионный радиус аниона O^{-2} равен 0,136 нм. При обычных давлениях и температурах молекула кислорода двухатомна. В тихом электрическом разряде образуются молекулы озона O_3 . Диссоциация молекулярного кислорода на атомы при обычной температуре ничтожно мала и становится заметной лишь при температуре около $1500^\circ C$. При температуре $5000^\circ C$ молекулы кислорода почти полностью диссоциируют на атомы.

Кислород образует соединения со всеми химическими элементами, кроме инертных газов. В условиях земной коры он выступает как мощный окислитель и образует максимальное число минеральных видов — свыше 1500. В большинстве это окислы и соли кислот. Окисление элементов сопровождается выделением тепла и представляет собой экзотермический процесс. Теплота образования указывает на большую прочность связи кислорода с ведущими элементами литосферы.

Кислород играет выдающуюся роль в верхних геосферах нашей планеты — атмосфере, гидросфере, литосфере и биосфере в целом. Подавляющая часть кислорода Земли химически связана с другими элементами — в гидросфере с водородом, в литосфере с кремнием, металлами, различными силикатами, а также в меньшей степени с окислами, карбонатами, сульфатами, фосфатами и другими менее распространенными солями.

В свободном состоянии практически весь кислород находится только в атмосфере, где он занимает второе место после азота. Небольшая часть свободного кислорода растворена в верхних горизонтах Мирового океана. Распределение свободного и химически связанного кислорода в верхних оболочках Земли представлено в табл. 99.

Таблица 99

Кислород в верхних оболочках Земли

Оболочка	Содержание кислорода, массовые %		Общее количество кислорода, 10^{10} г	
	химически связанный кислород	свободный кислород	химически связанный кислород	свободный кислород
Атмосфера	0,3 ²	23,15	0,15 ²	11,841
Гидросфера	85,82	около 0,001	12 090	0,14
Литосфера ¹	47,0	—	202 100	—
			214 190	12

¹ Масса литосферы принята $430\,000 \cdot 10^{10}$ г.

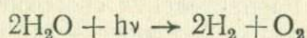
² Химически связанный кислород атмосферы — водяные пары.

Химически связанный в гидросфере и литосфере кислород фактически исключается из активного геохимического круговорота. Он участвует лишь в составе воды и других окислов или кислородных солей. В этом круговороте он редко выходит из состояния химической связи с другими катионами.

Свободный кислород атмосферы выступает как необычайно активный геохимический фактор в биосфере Земли. Геохимическая активность свободного кислорода двух направлений: неорганического и биохимического.

Свободный кислород участвует в процессах выветривания, под его действием происходит окисление различных соединений: сульфидов в сульфаты, закисного железа в окисное, двухвалентного марганца в четырехвалентный и т. д. Как отмечал В. И. Вернадский, в земной коре происходят сотни химических реакций, связывающих свободный кислород атмосферы. Процессы окисления минералов и природных газов происходили в течение всей геологической истории Земли со времени появления на ней жизни. Они связали большое количество свободного кислорода атмосферы. Эти количества В. М. Гольдшмидт предложил назвать «ископаемым кислородом». По его оценке «ископаемый кислород» составляет $25 - 40 \cdot 10^{22}$ г. Эта величина, по-видимому, несколько занижена, но все же она превышает количество свободного кислорода в современной атмосфере Земли.

Биохимическое значение кислорода заключается в том, что он является ведущим (по массе) биофильным элементом, необходимым для дыхания огромному большинству организмов. Круговорот кислорода связан с биогеохимическим круговоротом углерода: процесс восстановления $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ посредством реакции фотосинтеза приводит к образованию свободного кислорода. Фотосинтез зеленых растений — главный источник свободного кислорода. Свободный кислород также образуется при фотодиссоциации паров воды в верхней атмосфере:



В современную эпоху он имеет второстепенное значение в освобождении кислорода. Общий баланс продукции свободного кислорода и его расход в течение истории Земли по грубо приближенным расчетам Г. Д. Холленда (1964) представлен в табл. 100.

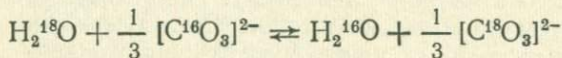
Данные таблицы носят ориентировочный характер, однако и они вполне достоверно показывают, что большая часть свободного кислорода израсходовалась на окисление вулканических газов и меньшая часть на окисление железистых и других минералов. Продукты окисления вулканических газов вошли в состав гидросферы и карбонатов литосферы.

В процессе геохимического круговорота происходит изменение изотопного состава кислорода. Особенно хорошо изучено изменение отношения $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$. Отношение $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ используется в карбонатах, осажденных из морской воды, для определения температуры этой воды. Возможность установления температур древних морей по этому

Баланс продукции и расхода кислорода Земли

Распределение кислорода	10 ²⁰ г	Проценты
<i>Общая продукция кислорода:</i>		
фотосинтез	181	99,5
фотодиссоциация водяных паров	1	0,5
Всего	182	100,0
<i>Современное распределение продуцированного кислорода:</i>		
свободный кислород атмосферы	12	6,3
окисление закисного железа в окисное	14	7,4
окисление вулканических газов:		
CO + O → CO ₂	15	7,8
SO ₂ + O → SO ₃	8	4,2
H ₂ + O → H ₂ O	140	74,3
Всего	189	100,0

соотношению была впервые указана Г. Юри в 1947 г. и основана на реакции изотопного обмена между водой и карбонатным ионом:



Константа равновесия этой реакции зависит от температуры. Для температуры 0°C константа равновесия K равна 1,0220, для 25°C $K_{25} = 1,0176$. Отношение $K_0 : K_{25} = 1,0220 : 1,0176 = 1,0043$ соответствует разнице изотопного состава кислорода карбонатов, осажденных при 0 и 25°C. Различие составляет 0,43%. Зная изотопный состав кислорода в карбонате и в воде, из которой произошло осаждение, можно эмпирически получить величину константы равновесия для всех значений температур.

Первоначально метод изотопно-кислородной палеотермометрии был использован для выяснения температур воды, в которой росли различные морские организмы. Калибровка метода производилась по образцам с известными значениями температур осаждения. При этом имела место следующая зависимость:

$$t = 14,8 - 5,41\delta,$$

где t — температура в °C и

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{образца}}}{R_{\text{пробы}}} - 1 \right) \cdot 1000; \quad R = \frac{\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}}{\text{C}^{16}\text{O}_2}.$$

Установление этой зависимости заключалось в точном измерении отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в раковинах современных морских животных, которые разводились в морских лабораториях при известных темпе-

ратурах. Определение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ требует высокой чувствительности и точности масс-спектрометрических измерений, поскольку различие температур в 1°C соответствует только $0,18\text{‰}$.

В настоящее время метод изотопно-кислородной палеотермометрии широко применяется в палеогеографических исследованиях. Для получения надежных палеотемпературных данных необходимо выполнение следующих условий.

1. Изотопный состав кислорода воды древних морей должен быть таким же, как и в современном океане.

2. Исследуемые организмы должны иметь способность к построению карбонатного скелета при разных значениях температур.

3. В захороненных раковинах (скелетах) не должны происходить геохимические процессы, нарушающие изотопный состав кислорода.

Из всего сказанного можно заключить, что метод изотопной термометрии не может дать абсолютно точных значений температуры морей древних геологических эпох. Но в целом он дает температуры, довольно близкие к истинным, и позволяет проследить характер изменений и колебаний температур в течение геологического времени в океане.

НАТРИЙ

Натрий относится к важнейшим щелочным металлам литосферы и широко распространен в других оболочках Земли, включая океан, живое вещество и частично атмосферу. Природный натрий представлен лишь одним стабильным изотопом ^{23}Na . Содержание его в различных природных системах изучено достаточно хорошо.

Натрий относится к главным химическим элементам Космоса (табл.97).

В солнечной атмосфере натрий стоит на 11 месте по распространению и в этом отношении он близок к кальцию и алюминию. По обобщенным данным 94 анализов хондритовых метеоритов Г. Юри и Г. Крейга содержание Na колеблется от 0,41 до 2,3%. Однако в свежих хондритах содержание Na более постоянное — от 0,61 до 0,75%. По Б. Мэйсону, 0,68% может быть принято как достоверная величина

Таблица 97

Распространенность натрия

Природная система	Na, массовые %	Na:10 ⁴ Si (атомные)
Земная кора в среднем	2,5	9,9 · 10 ⁴
Осадочные породы	0,66	3,38 · 10 ⁴
Магматические породы:		
кислые	2,77	1,05 · 10 ⁵
средние	3,0	1,4 · 10 ⁵
основные	1,94	9,85 · 10 ⁴
ультрасосновные	0,57	3,66 · 10 ⁴
Каменные метеориты	0,7	4,75 · 10 ⁴
Солнечная атмосфера		3,512 · 10 ⁴

для среднего содержания натрия в метеоритном веществе. Пониженные содержания натрия характерны для углистых хондритов — 0,5 — 0,16%.

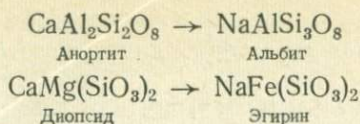
По сравнению с метеоритным веществом содержание натрия в литосфере Земли заметно повышено, что несомненно свидетельствует о его концентрации в верхних горизонтах планеты. Максимальное содержание натрия среди пород изверженных характерно для средних и щелочных пород. Он входит в состав кислых плагиоклазов.

Присутствие следов натрия обнаружено в верхних слоях атмосферы.

Натрий относится к типичным литофильным элементам. Атом натрия после потери электрона превращается в ион Na^+ с электронной конфигурацией неона. Энергия ионизации $\text{Na}^0 \rightarrow \text{Na}^+ + e^-$ равна 5,09 эВ. Вся геохимическая история натрия, по существу, связана с геохимией Na^+ . Натрий ведет себя как химически активный металл, образует и входит в состав свыше 220 минеральных видов. Главнейшие минералы натрия следующие:

<i>Окислы:</i>	лопарит	$(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca})(\text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_3$	
	пирохлор	$(\text{Na}, \text{Ca} \dots)_2(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6(\text{F}, \text{OH})$	
<i>Галогениды:</i>	галит	NaCl	
	виллиомит	NaF	
	криолит	$3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$	
<i>Карбонаты:</i>	сода	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	
	трона	$\text{Na}_2\text{H}(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
<i>Сульфаты:</i>	тенардит	Na_2SO_4	
	мирабилит	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	
	глауберит	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$	
<i>Фосфаты:</i>	натрофилит	NaMnPO_4	
	бериллонит	NaBePO_4	
	мерилит	$\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{O}(?)$	
<i>Бораты:</i>	бура	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	
	борнатрокальцит	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
<i>Силикаты:</i>			
<i>кислые плагиоклазы</i>	{	альбит	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
		олигоклаз	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 > \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
		андезин	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 > \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
		нефелин	NaAlSiO_4
		анальцим	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$
		содалит	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$
		нозеан	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6 \cdot \text{SO}_4$
		гаюин	$\text{Na}_6\text{Ca}(\text{AlSiO}_4)_6 \cdot \text{SO}_4$
		лазурит	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6 \cdot \text{SO}_4$
		жадеит	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$
		эгирин	$\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$
		арфведсонит	$\text{Na}_3(\text{Fe}, \text{Mg})_4(\text{Fe}, \text{Al})(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$
		глаукофан	$\text{Na}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$
рибекит	$\text{Na}_2\text{Fe}_3\text{Fe}_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$		

Геохимическая история натрия в магматических горных породах определяется близостью ионных радиусов Na^+ (0,098 нм) и Ca^{2+} (0,106 нм). Соотношение натрия и кальция в минералах изверженных пород выражается серией твердых растворов:



Натриевый конечный член плагиоклазовой серии имеет радикал $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^-$ в виде одновалентного комплексного аниона, который связывается однозарядным катионом натрия.

Пироксеновая серия состоит из линейных структур состава $n[\text{SiO}_3]$. Каждая единица имеет заряд -4 , который компенсируется в эгиринах ионом окисного железа и ионом натрия.

Содержание щелочей в изверженных горных породах в общем возрастает в ходе последовательной фракционной кристаллизации, достигая в конечных членах щелочных пород (нефелиновые сиениты, уртиты) 10—12% Na_2O , в конечных членах кварцдиоритовой серии (трондьемиты) около 6,7% Na_2O и в гранитах 3—4%.

Остаточные гидротермальные растворы содержат растворимые соединения натрия или ион Na^+ . Из этих растворов отлагается альбит или цеолиты в занорышах или пустотах. В качестве примера натриевого цеолита может быть отмечен анальцит $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, образующийся на последних стадиях кристаллизации пород.

В некоторых случаях богатые натрием гидротермальные растворы вызывают изменение более древних вмещающих пород. По В. М. Гольдшмидту, можно выделить несколько типов метаморфизма, связанного с привнесом натрия. Один из них — превращение аргиллитовых пород (или их метаморфизованных эквивалентов — сланцев, филлитов) в полевошпатовые породы. Основной мотив процесса заключается в изменении координации алюминия от шести в слюдах и глинистых минералах до четырех в полевых шпатах. Этот тип реакции является результатом фиксации возрастающего количества натрия в сериях пород от кварц-биотитовых, серицитовых филлитов и слюдистых сланцев с альбитом до олигокраз-биотитовых гнейсов и в конце концов до гнейсов, содержащих натриевый плагиоклаз и калиевый полевой шпат. С миграцией натрия в гипогенных условиях связано формирование многих щелочных пород. Проблема генезиса этих пород до сих пор во многом остается дискуссионной.

В процессах выветривания геохимическое поведение натрия изучено достаточно хорошо. Среди ведущих минералов натрия фельдшпатоиды, а также некоторые плагиоклазы (лабрадорит, битовнит) наиболее легко поддаются химическому выветриванию. Подобно кальцию, натрий образует легко растворимые соли, которые проточными водами выносятся в океан.

Присутствие натрия в почвах и коре выветривания контролируется климатическими условиями. В аридном климате соли натрия накапливаются в почвах. При этом в различных соотношениях образуются хлористый натрий, сульфат натрия, карбонат натрия (сода), натриево-кальциевые карбонаты. В гумидном климате натрия легко удаляется из почв проточными водами.

Натрий вместе с другими катионами мог поступать в океаническую

среду из изверженных пород, обогащенных им (базальты и др.). В крупных масштабах этот процесс протекал в докембрии. Океаническая вода частично обогащалась натрием путем ионного обмена с глинистыми частицами. В настоящее время в океанической воде, по расчетам А. П. Виноградова, содержится 10,8 г/л натрия, что соответствует $1,53 \cdot 10^{22}$ г в океане и дополнительно $0,2 \cdot 10^{22}$ г натрия, захороненного в иловой воде океана. Итого в Мировом океане содержится $1,73 \cdot 10^{22}$ г натрия. Высокая концентрация натрия в воде океана вызывает ионно-обменные реакции с взвесями, коллоидами, находящимися в воде, с глинистыми частицами морского дна.

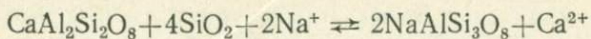
Геохимия натрия в процессе седиментации отличается резкими контрастами. Общеизвестна его максимальная концентрация в пластах каменной соли (эвапоритовые образования). В обычных осадочных породах отмечается скудность натрия и его неравномерное распределение. Так, натриевые минералы редко встречаются в песчаниках, но в отдельных случаях сохраняются малые зерна альбита и дают концентрацию порядка 1%. В илах и глинах морского дна содержание натрия очень изменчивое. Терригенные илы морского дна по содержанию натрия сходны с древними морскими глинами. Анализы глубоководных морских илов показывают, что менее натриевые типы красной глины встречаются довольно широко. Атомное отношение в них Na : K около 0,6.

По содержанию натрия в океане и ежегодному выносу его с континентов определялся возраст океана, оказавшийся близким к 10^8 лет. Однако эта величина носит исключительно относительный характер. В течение истории Земли натрий сносился не только с материков в океан, но и, подобно другим ионам, возвращался обратно на материк во время трансгрессии моря и образования соленосных отложений. Кроме того, как отмечает А. П. Виноградов, около половины всего количества Na, участвующего в речном стоке за год, возвращается через атмосферу с брызгами морской воды на сушу (?!).

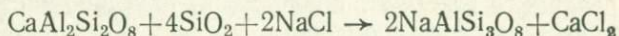
Относительно высокая концентрация натрия в воде океана объясняется тем, что натрий остается в океане в течение более длительного времени, чем какой-либо другой ведущий элемент литосферы.

Значительные количества натрия фиксируются разными способами в осадках и осадочных горных породах. Поровое пространство свежих океанических осадков составляет 10—20% их объема. Пространство пор заполнено морской водой, содержащей натрий. В этом положении натрий проявляет химическую активность, участвует в ионном обмене с веществом осадков и при повышении температуры и давления реагирует с глинистым веществом, в порах которого он содержится. Таким путем он входит в минералы будущих метаморфических образований (филлитов, слюдистых сланцев и других пелитовых пород).

На заключительных этапах геосинклинального погружения происходит развитие преимущественно основного магматизма, продуктом которого являются спилиты. Образование спилитов, по Т. Барту, сопровождается поглощением натрия из морской воды согласно реакции:



— Эта реакция зависит от концентрации кремнезема и ионов натрия. Ассоциации спилитов с радиоляриевыми кремнистыми сланцами отчетливо указывает на наличие кремнезема. При сравнительно повышенных температурах (200 — 500°C) полевые шпаты богатые натрием более устойчивы, чем богатые кальцием. Поэтому спилитизация базальта может происходить согласно реакции:



Таким образом в результате ионного обмена $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$ натрий морской воды непосредственно попадает в изверженные породы. По Т. Барту, источником образования филлитов являются не обычные осадочные породы (откуда натрий преимущественно вынесен), а свежие, богатые натрием осадки в глубинах геосинклиналей.

Свежие осадки в морской среде содержат достаточное количество натрия, необходимого для формирования парасланцев. В условиях ультраметаморфизма и анатексиса натрий становится подвижным элементом. Происходит геохимическая миграция щелочей с более глубоких уровней орогенных поясов вверх. В модели геохимического круговорота Т. Барта (1965) источник щелочей расположен в глубоководных геосинклинальных осадках с высоким содержанием натрия (и калия), которые фиксировались в метаморфических минералах при перекристаллизации минералов на глубине. С процессом вертикальной миграции натрия и калия в орогенных зонах связаны явления щелочного метасоматоза.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авгит 66, 240, 255, 317, 333, 338, 339, 340
 Авогадро число 42
 Автолизия 150
 Авотрофные организмы 198, 199
 Агат 312
 Агпайтовые породы 319
 Адсорбция 217
 Адуляр 234, 344
 Азот 169
 Азотно-углеродный цикл 89
 Акерманит 339
 Аксинит 278, 338
 Актиниды 24
 Актинолит 151, 240, 338
 Алабадин 66, 70, 263
 Алмаз 38, 66, 240
 Алунит 234, 318, 343
 Алюминий 316—322
 Алюмосиликаты 315, 321
 Альбит 142, 150, 229, 239, 317, 339
 Альмандин 240
 Альфа-распад 54, 57
 Амблигонит 318
 Аметист 312
 Аминокислоты 203, 306
 Амфиболит 134
 Амфибол 83, 143, 145, 149, 151, 226, 239, 240, 247, 312, 317, 319, 340
 Анатаз 240
 Анатексис 288
 Анаэробные организмы 273
 Ангидрит 244, 247, 261, 271, 272, 335, 338
 Англезит 243
 Андалузит 240, 248, 332
 Андезин 239
 Андезит 135, 319, 344
 Андрадит 278
 Анкерит 334
 Анортит 151, 248, 297, 317, 338, 339
 Анортозит 318
 Антрацит 275
 Апатит 66, 83, 227, 243, 240, 248, 278, 338, 339
 Апофиллит 343
 Арагонит 267, 338
 Аргоит 234
 Аргон 91
 Аргонный метод геохронологии 59, 342
 Аркозы 315
 Арсенаты 155
 Арсениды 155
 Арсенопирит 234, 240, 278
 Арфведсонит 319
 Астеронды 78, 79
 Астраханит 66, 371
 Атакситы 67, 68
 Атмосфера 180—184, 184—187
 Атмосферные осадки состав 187—190
 Атом 20—28
 Атомные объемы 25—26
 Ахондриты 67, 68, 73, 77, 337, 346
 Аэробные организмы 198
 Бадделит 83
 Базальт 61, 135, 224, 285, 319, 339, 346
 Базальтовая магма 223, 304
 Барит 234, 240, 271
 Белки 203, 204
 Бемит 318, 320
 Берилл 228, 318, 319
 Биогенез 238
 Биокатализаторы 205
 Биолиты 256
 Биосфера границы 200
 — определение 197, 198
 Биотит 83, 145, 149, 226, 239, 240, 248, 255, 317, 333, 343, 344
 Биофильные элементы биофилы 32
 Битовнит 239, 338
 Благородные газы 24, 33
 — металлы 33
 Боксит 249, 320
 Бораты 155, 270, 271, 318, 343
 Борацит 271
 Борна уравнение 42
 Борна—Габера процесс 42
 Борнит 234
 Браунит 247

- Брейнерит 267
 Брианит 67
 Бром 215
 Бронзит 66
 Брукит 240
 Брусит 336, 341
 Бурый уголь 275
 Бэга-распад 54
- Валлерит 66
 Ванадаты 155
 Везувиан 278, 338
 Венера 79, 80—81
 Вермикулит 260
 Видеманштеттеновы фигуры 68
 Висмут 234
 Висмутин 278
 Витролизация 243
 Вода материковая 174—177
 — морская 164—174, 215
 — основные свойства 161, 163
 — распределение на Земле 160
 — строение молекулы 161
 — тяжелая 161
 Водород 39, 103, 291
 Волластонит 147, 148, 338, 341
 Вольфраматы 155
 Вольфрамит 234, 240
 Восстановление 244—245
 Вюстит 116, 119
 Выветривание 238—251
- Габбро 134, 319, 326, 339, 344
 Газовые туманности 92, 94, 95
 Газы вулканические 193
 — природные 191—197
 Галенит 61, 234, 243, 278
 Галит 150, 261, 263, 271
 Галлуазит 258, 359, 260, 320
 Галогенез 270—273
 Галогениды (галоиды) 236, 343
 Гамма-лучи 55
 Гастингсит 151
 Гафний 16
 Геденбергит 240, 278, 338, 339
 Гейзерит 312
 Гейландит 338
 Гексаэдрит 67, 68, 271
 Геленит 339
 Гелий 97
 Гельвин 278
 Гематит 234, 240, 261, 263, 320,
 325, 326, 327, 328, 330, 335
 Гены 204
 Геосинклиналь 308
 Геофазы Ферсмана 228—229
 Геохимическая классификация эле-
 ментов 28—34
 Геохимический круговорот элемен-
 тов 218, 219
 Геохимия определение 4—5
- Геохронологическая шкала 125
 Герценбергит 34
 Герцшпрунга—Ресслла диаграмма 92
 Гетеросфера 182, 183
 Гетеротрофные организмы 198, 199
 Гетит 269, 320, 325, 331
 Гиббсит 320
 Гигрофилы 199
 Гидраргиллит 318
 Гидратация 240
 Гидроборацит 338
 Гидрогенез 238
 Гидролиз 240, 241—242
 Гидролизаты 256
 Гидроокислы 155, 236
 Гидросфера 160—180
 Гидротермальные растворы 230,
 231, 232
 Гипергенез 235, 238
 Гипергенные процессы 217—235
 Гипс 66, 240, 244, 247, 261, 263,
 271, 272, 338, 341
 Глауконит 240, 263, 329, 343
 Гликоген 203
 Глина 317
 — красная 266, 267
 Глинистые минералы 253, 327
 — породы 258—261
 Глюкоза 203
 Говардиты 73, 78
 Голосеменные 200
 Гомопауза 182
 Гомосфера 182, 187
 Гранат 143, 234, 240, 248, 318,
 338, 342
 Гранит 61, 319, 326, 346
 Гранитизация 288
 Гранодиорит 318, 319, 326
 Граувакки 315
 Графит 38, 66, 305, 330
 Грибы 199
 Гроссуляр 240
 Губки 200, 315
 Гумиты 274
- Датолит 338
 Дацит 344
 Дейтерий 161
 Денудация 252
 Десмин 338
 Дефект масс 51
 Диабаз 346
 Диагенез 238
 Диализ 240, 248
 Диаллаг 333
 Диаспор 318, 320
 Диатомовые водоросли 199, 213,
 315, 316
 Диопсид 66, 70, 148, 240, 297, 333,
 338, 339
 Диккит 259

- Диорит 135, 318, 326, 344
 Дирфшерит 67
 Дистен 240
 Дифференциация магмы 224, 225, 227
 Добреелит 67, 70, 72, 332
 Докембрий 125, 309
 Долomit 240, 248, 261, 263, 333, 334, 335, 338
 ДНК 204
 Древесина 204
 Дунит 61, 224, 333, 346

 Жадеит 322
 Железо 297, 322—331
 Живое вещество 198, 209, 214
 Жильбертит 229
 Жирные кислоты 203
 Жиры 203

 Звезды гиганты 92
 — главной последовательности 92, 93
 — карлики 92, 93
 — сверхновые 96
 — типа Вольфа-Райе 93, 94, 104
 Земля возраст 121—126
 — масса 81, 108
 — модели состава 110
 — оболочки 111, 113
 — радиоактивность 126—131
 — строение 110, 121
 — тепловой баланс 126—131
 — химический состав 110
 Земная кора состав 135—140
 — строение 133—135
 Золото 66, 234, 240
 Зонная плавка 223
 Зоопланктон 203, 331

 Иголокожие 336
 Известняки 61, 264, 335
 Изобары 47, 48
 Изоморфизм внешние факторы 149—154
 — гетеровалентный 143
 — изовалентный 142
 — определение 142
 — полярный 147—149
 Изотоны 47, 48
 Изотопы 47, 48
 Изотопов* разделение 62—64
 Ил диатомовый 268, 316
 — известковый 266, 267
 — кремнистый 266, 267
 — радиоляриевый 268, 316
 Иллит 258, 260, 267, 320
 Ильяит 338
 Ильменит 66, 83, 227, 255, 319, 325, 326, 327
 Индерборит 338

 Инертные газы 24
 Иньонг 338
 Иод 215
 Иодаты 155
 Ионный потенциал 250, 251
 — сток 179—180
 Иридий 240

 Каинит 271, 343
 Кайнозой длительность 125, 201
 Калиборит 343
 Калий 255, 342—345
 Калицинит 343
 Кальций 255, 336—342
 Кальцит 83, 234, 240, 248, 253, 263, 267, 334, 338, 341
 Камасит 66
 Каменный уголь 209
 Канкринит 339
 Каолинит 242, 253, 258, 259, 260, 267, 334, 338, 341
 Каолинизация 246
 Капустинского уравнение 42—43
 Карбиды 155
 Карбонаты 155, 233, 236, 340, 343, 347
 Карбонатизация 240, 241, 245—247
 Карналлит 261, 271, 335, 343, 345
 Касситерит 240
 Катагенез 238
 Катапелит 339
 Катионный обмен 247—248
 Квантовое число главное 21
 — магнитное 21, 22
 — орбитальное 21
 — спиновое 21, 22
 Кварц 66, 226, 239, 240, 241, 248, 253, 312, 330
 Кянит 248, 318
 Кизерит 271
 Киноварь 234, 240
 Кислород 169—170, 345—350
 Китит 312
 Кишечнополостные 200
 Кларк определение 65
 Кнудсена формула 165
 Кобальт 237, 324
 Колеманит 338
 Коллоиды 217, 314, 327
 Константа химического равновесия 222
 Концентрация водородных ионов (рН) 163, 217
 Координационное число (КЧ) 37
 Кордиерит 322
 Корона солнечная 85
 Корунд 240, 248, 297, 312, 318, 319, 322
 Космохимия 5, 8
 Козит 115, 312
 Коэффициент водной миграции 249

- Крахмал 203
 Кремень 312
 Кремнезем 255, 263, 312, 315, 321
 Кремний 251, 310—316
 Криновит 67
 Криолит 318
 Криптозой 201, 309
 Криптон 91
 Кристаллическая решетка атомная 38
 — — ионная 37—38
 — — металлическая 39
 — — молекулярная 39
 Кристобалит 66, 83, 312
 Круговорот воды 177—180, 219
 Ксенон 76, 91
 Ксенотим 240
 Ксерофилы 198
 Кукцит 229
- Лабрадор** 239, 338
 Лангбейнит 343
 Лантаниды 24
 Ларнит 338
 Латерит 249, 327
 Луаренсит 67
 Лед 160, 161, 297
 Лейкоксен 240
 Лейцит 247, 317, 318, 343, 344
 Лепидолит 343
 Летучие вещества 196, 227, 277
 Ле-Шателье принцип 221
 Лигнит 275
 Ликвация 224, 225, 326
 Лимонит 241, 243, 255, 261, 263, 325, 329, 331
 Липтобиолиты 274
 Литосфера 133—159
 Литофильные элементы 26, 28—29, 295
 Лишайники 199
 Луна 79, 80, 82—84
- Магемит** 326
 Магические числа 53, 99
 Магнезит 334
 Магний 331—336
 Магнетит 66, 240, 248, 297, 325, 326, 327, 331
 Маделунга коэффициент 42
 Манганит 247
 Мантия Земли 109, 111, 112, 113, 114
 Марганец 269, 270
 Марказит 234, 243, 327
 Марс 79, 80, 81, 82, 297, 299
 Маттауха правила 50
 Медь 66
 Мезовой длительность 125, 201
 Мезокристаллизация 227
 Мезопауза 182
- Мезосидериты 67, 78
 Мезосфера 182
 Мезофилы 198—199
 Мелилит 297, 339
 Меллит 322
 Меркурий 79, 80, 298
 Мерриллит 67
 Меррихейт 67
 Металлы переходные 24
 — побочных подгрупп 24, 25
 Метаморфизм динамический 278
 — контактовый 277
 — минералов 282—286
 — определение 276
 — региональный 278
 Метасоматоз 277, 280, 281
 Метеориты железные 68, 123, 311, 323
 — железокремнистые 68
 — каменные 68, 311, 317, 323, 331, 337, 342, 346
 Механогенез 238
 Миграция элементов факторы 217
 Микроклим 240, 343
 Минералы метеоритов 66—67
 — распространенность 155, 156, 157, 158, 159
 Молибдаты 155
 Молибден 251
 Молибденит 234, 278
 Молюски 215
 Монацит 240
 Моносахариды 203
 Монтмориллонит 253, 258, 259, 260, 267, 334
 Монтичелит 339
 Морин 312
 Моховидные 199
 Моховорвичича раздел 111, 113, 133, 134
 Муассанит 38, 311
 Мусковит 226, 239, 240, 248 317, 319, 343
- Найнингерит** 67
 Накрит 259
 Насекомые 200
 Натрий 255
 Неймановы линии 68
 Нейтрон 20, 47
 Нейтронно-протонная диаграмма 48
 Нейтронный захват 105—106
 Неметаллы 24
 Нептун 79, 84, 292, 298
 Нептуний 56
 Непуит 145
 Нефелин 248, 317, 318, 319
 Нефелиновый сиенит 319, 339
 Нефть 209, 236, 275
 Никель 225, 333
 Нитраты 155, 343

- Нитриды 155
 Нонтронит 267, 320
 Норит 326, 344
 Нуклеиновые кислоты 306
 Нуклоны 20
- Озон 185
 Окисление 240, 242—244
 Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) 256, 257
 Окислы 66, 143, 155, 236, 278, 347
 Оксидаты 256
 Оксихлориды 155
 Оксифториды 155
 Оксифильные элементы 28, 295
 Октаэдриты 67, 68
 Оливин 66, 71, 83, 143, 145, 226, 239, 240, 247, 255, 332, 333
 Олигоклаз 239
 Ольдгамит 67, 70, 72, 332, 337, 338
 Омфацит 322
 Опал 234, 312, 313, 334
 Ортит 240, 278, 338
 Осборнит 67
 Осколочное деление ядер 54—55
 Осмистый иридий 240
- Палеозой длительность 125, 201
 Палингенезис 224, 288
 Палласиты 67, 78, 346
 Палыгорскит 334
 Панетит 67
 Папоротниковидные 199
 Паули принцип 22
 Пегматит 227, 228, 229, 317, 319
 Педогенез 238
 Пелагические осадки 61, 255, 266, 267, 268, 269, 340
 Пентландит 66
 Перидотит 224
 Периклаз 115, 341, 342
 Период полураспада радиоактивного 55
 Перовскит 240, 297, 338, 339
 Перриит 67
 Пертитизация 228
 Пижонит 71
 Пираргирит 234
 Пиридин 275, 305
 Пиримидин 204, 306
 Пирит 66, 234, 240, 243, 255, 263, 326, 328, 330
 Пироксен 66, 83, 143, 149, 226, 239, 240, 247, 332, 333, 334, 337, 342
 Пироксенманганит 84
 Пироксенит 326
 Пиролит 224
 Пирохлор 338
 Пирротин 240, 243, 326, 327
 Плагиоклаз 66, 83, 143, 226, 240, 248
- Планеты внешние 79, 84
 — внутренние 79, 80—84
 Платина 240
 Плауновые 199
 Плутоний 130
 Плиозитовые породы 319
 Покрытосеменные 200
 Повеллит 338
 Полевой шпат 83, 145, 150, 226, 239, 253, 255, 297, 317, 319, 320, 343, 344
 Полигалит 271, 341, 343
 Полимеризация 274
 Полисахариды 203, 306
 Постоянная радиоактивного распада 55
 Потенциал ионизации 27
 Почвы 199
 Прайора правило 71, 323
 Пренит 338
 Пристан 202
 Происхождение океана 195—196, 307
 — природных газов 191
 Простейшие 200
 Протий 47, 161
 Протокристаллизация 227
 Протон 20, 46, 47
 Протонный захват 107
 Протоплазма 203
 Прустит 234
 Псевдобрукит 326
 Псилотовые 199
 Пурин 204, 306
- Равновесный процесс (e-процесс) 103, 105
 Радий 56
 Радиоактивного распада закон 55
 Радиоактивность 53
 Радиоактивные изотопы 127, 128, 131
 Радиоактивный ряд актиноурана 56
 — нептуния 56
 — урана-радия 56
 — тория 56
 Радиоалюминий 127
 Радиоаргон 127
 Радиобериллий 127
 Радиокремний 127
 Радиолярии 315
 Радионатрий 127
 Радиоуглерод 97, 127
 Радиохлор 127
 Радиус атомный 27
 — ионный 38, 40—41
 Раухтопаз 312
 Распространенность элементов 64—65, 97—102, 139—140
 — изотопов 46—50, 140
 Редусаты 256

Ринколит 338
Риолит 318, 319
Роговая обманка 143, 151, 239, 255,
338
Роддерит 67
Родицит 318
Родохрозит 261, 263
Рубеллит 229
Рутил 240, 248, 297

Самородные элементы (простые
вещества) 66, 155, 156

Санидин 343
Сапропелиты 274, 328
Сатурн 79, 84, 292, 298
Свинец 157
Связь Ван-дер-Ваальса 36
— водородная 37
— ионная 35
— ковалентная 35—36
— металлическая 36
— определение 34
— химическая 34
Селенаты 155
Селениды 155
Селениты 155
Селитра 343, 345
Сепиолит 334
Сера 66, 225
Серебро 234
Серицит 248
Сероводород 173—174
Серпентин 66, 248, 255, 333, 334
Серпентинизация 246, 247, 333
Сидерит 261, 263, 328, 329, 330
Сидеролиты 68
Сидерофильные элементы 26, 29, 295
Силикаты 66, 67, 155, 327, 343
Силициды 155, 311
Силлиманит 240, 318, 322
Сильвин 150, 261, 271, 343, 345
Сингенез 238
Синоит 67
Скаполит 278
Скарн 285, 342
Скольцит 338
Слюда 145, 333, 343
Содалит 339
Соленость 165
Солнце 85—92
Сосюритизация 339
Спин электрона 21, 22
Спарагмиты 315
Сподумен 228, 318
Спонтанное деление ядер 54, 57
Ставролит 240, 248
Станин 34
Станфилдит 67
Стибнит 234
Стишовит 116, 221
Стратифера 308

Стратопауза 182, 187
Стратосфера 182, 187
Строматолиты 201
Стронций 59
Стронциевый метод геохронологии 59
Сульфаты 66, 155, 156, 236, 343, 347
Сульфиды 66, 67, 155, 156, 236, 278
Сфалерит 66, 146, 234, 240, 278
Сфен 240, 338, 339
Сфероид 108

Тальк 333, 334
Танталит 240
Тантало-ниобаты 145, 149
Тектиты 65
Теллокристаллизация 227
Теллуриды 155
Теллуриды 155
Термодинамика геохимических про-
цессов 219—222
Термосфера 182
Тетраэдрит 234
Техногенез 238
Титаномагнетит 240, 319
Топаз 234, 240, 313, 318
Торианит 240
Торф 209, 263
Трахидрит 341
Трахит 318
Тремолит 333, 338, 339
Транквилитит 84
Тридимит 66, 83
Тритий 127
Троилит 66, 297, 323
Тропопауза 182, 187
Тропосфера 182, 187, 199
Турмалин 234, 240, 278, 319
Тэнит 66

Углеводороды 236, 275, 306
Углероды 203, 236
Углерод изотопный состав 209
— круговорот 209
Угольная кислота 171
Углекислота 170—173
Ультраматаморфизм 224, 277
Уран планета 79, 84, 292, 298
— элемент 52, 56

Фанерозой длительность 201, 309
Фарингтонит 67
Фельдшпатоиды 240, 247, 248, 312,
317, 320, 339
Фенол 236, 275
Ферропсевдобрुकит 84
Ферросилит 338
Фитан 202
Фитопланктон 200, 206
Фишера—Тропша реакция 304
Флогопит 333, 334
Флюорит 234, 271, 278, 338, 339

Формы нахождения элементов 140—142

Форстерит 115, 297
Фосфаты 66, 67, 155, 156, 236, 347
Фосфиды 155
Фосфор 71
Фосфорит 263
Фотосинтез 205—208, 345, 348
Фотосфера Солнца 85
Фруктоза 203
Фториды 155, 156

Халцедон 234, 241, 312
Халькопирит 66, 234, 240
Халькопирротин 66
Халькофильные элементы 26, 29, 295
Хвошевидные 199
Хемосинтез 210
Хемосфера 182
Хлориды 155, 156
Хлорит 66, 255, 330, 333, 334
Хлоритоид 240
Хлорность морской воды 165
Хондриты общие признаки 67
— обычные 69, 70, 120, 295, 342
— углистые 69, 70, 91, 120, 295, 324, 342, 346
— энстатитовые 69, 70, 120, 324, 337
Хондры 69, 297
Хордовые 200
Хризоберилл 318
Хроматы 155
Хромит 66, 227, 326, 327
Хромосфера Солнца 85
Хромшпинелиды 240

Цезий 13
Целестин 271
Целлюлоза 203, 275
Цеолиты 247, 253, 338, 339
Циркон 66, 143, 145, 240, 248
Цитрин 312
Цоизит 240, 338

Черви 200

Членистоногие 200

Шабазит 338
Шамозит 263, 329
Шеелит 240, 278, 338
Шпинель 66, 71, 84, 240, 297, 322, 333
Шрейберзит 67, 71, 72

Эвапориты 256, 270, 271
Эвдиалит 339
Эвкалипты 198
Эвколит 339
Эвкрит 73, 78
Эвтектика 119, 279
Эгирин 319
Эклолит 322
Электронвольт (эВ) 27
Электронный захват 54
Электронные оболочки 21, 22, 23
Электроотрицательность 28, 149
Элементы рассеянные 33, 34
— редких земель 33, 34
— сильно радиоактивные 33, 34
— циклические 33, 34
Энергия кристаллической решетки 39, 42
— ядерной связи 51, 52
Энергетический коэффициент (эк) 43, 147
Энстатит 66, 115, 144, 297, 332
Энтропия 220
Эпигенез 238
Эпидот 143, 240, 248, 338
Эпсомит 66, 271
Эсколаит 297

Юпитер 79, 84, 292, 297, 298
Юреит 67

Ягит 67
Ядра континентов 224, 308
Ядро атомное 51, 52, 53
— Земли 113, 116—121
Ярозит 244, 327
Яшма 312

Именной указатель

- Агрикола Г. 9
Алекин О. А. 175, 178, 180
Аллер Л. 94, 107
Альфер Р. 101
Амбарцумян В. А. 93
Андерс Э. 74, 299, 304, 310
Аренс Л. 38, 101, 107, 147, 159
Аррениус Г. 268
Астон Ф. 51, 100
Аткинсон Р. 102
- Баддингтон А. 284
Бандари Н. 130
Баранов В. И. 122
Баргхурн Е. 201, 216
Барт Т. 18, 218, 219, 224, 235, 278
Батулин С. Г. 250, 276
Белов Н. В. 38, 226, 332
Белокрыс Л. С. 201, 216
Белоусов В. В. 191, 197
Бербидж Дж. 98, 103, 105, 107
Бербидж М. 98, 103, 107
Берг Г. 156
Берцелиус И. Я. 11, 13, 67
Берч Ф. 118, 300, 301
Бете Г. 88, 89, 102
Бетехтин А. Г. 155, 232, 233, 235
Беус А. А. 18, 159
Бишоф К. 12
Богоров Г. В. 206
Бойль Р. 9
Бокий Г. В. 38, 64
Бондарчук В. Г. 308
Бор Н. 15, 16, 52
Борн М. 42, 43
Борхерт Г. 270, 276, 326
Ботт М. 131
Боуэн Н. 18, 223, 224
Бранказио П. Дж. 197
Браун Г. 65
Брегер В. 15
Брейтгаупт И. 12
Бройль-де Л. 15
Брэгг У. Г. 15
Брэгг У. Л. 15
Буллен К. 116, 131
- Бунзен Р. 13
Бруксер Е. С. 188
Буссенго Ж. 12
Бюффон Л. 9
- Вавилов П. Б. 190
Валяшко М. Г. 270, 271, 272, 273, 276
Вальтер Г. 198
Вант-Гофф Я. Г. 14, 221, 270
Ван-Хайз Ч. 18
Вассербург Г. 107, 128, 129
Ваттенберг Г. 340
Вашингтон Г. 14, 28, 109, 136, 137, 138
Вдовыкин Г. П. 303, 309
Ведеполь К. 19
Вейцеккер С. 102
Великославинский А. Д. 283
Вернадский В. И. 4, 5, 6, 8, 9, 15, 16, 17, 19, 28, 33, 60, 62, 64, 129, 140, 153, 154, 164, 205, 211, 212, 216, 259, 265, 348
Вернер А. Г. 10
Виик Г. 71
Винклер Г. 289
Виноградов А. П. 17, 19, 65, 107, 135, 136, 137, 159, 168, 197, 205, 207, 214, 215, 223, 301, 302, 307, 309, 315, 334, 336, 340, 346
Виноградский С. Н. 210
Власов К. А. 17
Войткевич Г. В. 19, 107, 128, 129, 130, 131, 201, 216, 235, 309
Воронцов-Вельяминов Б. А. 94
Вуд Дж. 68, 72, 107
Вульф Ю. В. 15
- Гаврусевич Б. А. 17, 19
Галлей Э. 9
Гареллс Р. 18, 166, 261, 262, 263, 276, 328
Гей-Люссак Ж. Л. 11
Гейеровский Я. 16
Гейзенберг В. 15
Герлинг Э. К. 18, 74

- Герман Р. 101
 Германи И. Ф. 11
 Гепперт-Майер М. 51, 101
 Геттон Дж. 10
 Гинзбург В. Л. 96
 Глазов В. Н. 107.
 Глазовская М. А. 180, 268
 Голдич С. 239.
 Голс Г. 87, 88
 Гольдшмидт В. М. 4, 5, 15, 16, 28,
 29, 32, 64, 109, 139, 227, 237,
 256, 319, 324, 340, 348
 Горансон Р. 230, 289
 Гоутерманс Ф. 102
 Гофман Г. 201, 216
 Гоффман Д. 130
 Григорьев Д. П. 280
 Гримм Р. 258
 Гроссман Л. 296, 297
 Гумбольдт А. 11
 Гутенберг Б. 131
 Гюйгенс Х. 9

 Дайгофф М. 305, 309
 Дальтон Дж. 13
 Дарвин Ч. 211, 223
 Даусон В. 276
 Де-Вор Г. 284, 290
 Дегенс Э. 236, 260, 276, 320
 Джеймс Г. 330
 Джоли Дж. 129
 Джонсон Г. 180
 Деменицкая Р. М. 159, 289
 Диттмар В. 166
 Дмитриев Л. В. 114
 Доброклонский С. В. 190
 Докучаев В. В. 15
 Друце Д. 16
 Дюма Ж. Б. 12
 Дэви Г. 10
 Дэли Р. 223

 Елисеев Н. А. 283, 289

 Жансен Ж. 13
 Жданов А. П. 96
 Жданов Ю. А. 273, 306

 Заварицкий А. Н. 28, 229, 235
 Зайдис Б. Б. 188
 Закруткин В. В. 152, 283, 284, 287
 289
 Залесский М. Д. 274
 Заморский А. Д. 190
 Зобелл С. Е. 198
 Зюсс Г. 87, 88, 99, 310
 Зюсс Э. 197
 Зыков С. И. 62

 Иванов М. В. 216
 Ивантишин М. Н. 17

 Изотов А. А. 108
 Инокути И. 117, 132

 Каваи Н. 117, 132
 Камерон А. 87, 88, 103, 105, 197
 Кант Э. 10
 Капустинский А. Ф. 42, 43, 109, 132
 Картледж Г. 251
 Келлер В. Д. 276, 321
 Кеннеди Г. 231, 232
 Кеплер И. 9
 Кирхгоф Г. 13
 Кларк Ф. 4, 14, 15, 19, 136, 137,
 138, 175, 275, 314
 Книппинг П. 165
 Кнудсен М. 165
 Ковда В. А. 18
 Коваль И. К. 81
 Коржинский Д. С. 18, 280, 281,
 288, 289
 Костер Д. 16
 Крайст Ч. Л. 276
 Крамбейн В. 18, 261, 262, 263, 328
 Краускопф К. 19, 313
 Крейг Г. 70, 107, 332, 337
 Кринов Е. Л. 107
 Кропоткин П. Н. 82
 Кузнецов С. И. 198, 216
 Кухаренко А. 239
 Кюри П. 15
 Кюри-Складовская М. 15

 Лавуазье А. 10
 Лайель Ч. 13, 308
 Ламарк Ж. Б. 197
 Лаплас П. 10
 Лаример Дж. 174, 294, 296, 299,
 304, 310
 Латимер В. 292
 Лауэ М. 15
 Лебедев В. И. 18, 64
 Левин Б. Ю. 128
 Левинсон-Лессинг Ф. Ю. 223
 Лейбниц Г. В. 10
 Либих Ю. 12
 Линдгрэн В. 233
 Липпинкот Э. 305, 309
 Ловиц Т. Е. 11
 Лодочников В. Н. 109
 Ломоносов М. В. 10, 80
 Лопатин Г. В. 252
 Лоринг Ф. 16
 Лоуренс Ф. 130
 Лукашевич И. Д.
 Львович М. 179, 180, 197
 Любимова Е. А. 128
 Ляликова М. В. 216

 Магницкий В. А. 113, 115, 132
 Мак-Дональд Г. 135
 Маракушев А. 283

- Маркет А. 165
 Матсуо С. 195
 Менделеев Д. И. 13, 14, 15, 99
 Менцел Д. 94
 Мерилл П. 106
 Миллер С. Л. 107
 Мильнер Г. 240
 Митчерлих Э. 142
 Мьяки Я. 19, 166, 183, 185
 Мюллер Р. 293
- Ненадкевич К. А. 17
 Ниггли П. 17
 Николаев В. А. 230, 235
 Николе М. 187, 197
 Нильссон С. 57
 Ноддак В. 16, 65
 Ноддак И. 16, 65
 Ньютон И. 9
- Павлов М. Г. 13
 Парацельз Т. 9
 Паттерсон К. 65
 Паули В. 22, 23
 Пауэлл С. 96
 Перельман А. И. 18, 142, 237, 238, 250, 276
 Петров В. 235
 Пилипенко П. П. 157
 Поваренных А. С. 44, 45, 46, 64, 149, 155, 157, 158, 159
 Поланьский А. 5, 19, 64, 98
 Поддварт А. 135, 159, 160, 255, 266
 Полинг Л. 28, 44
 Польшов Б. Б. 18, 249, 250, 252, 313
 Попова С. В. 312
 Потонье Г. 274
 Прайор Г. 71, 73
 Прайс П. 77
 Пристли Дж. 10
 Проут У. 13
 Пустовалов Л. В. 18, 329
- Рабинович Е. И. 206, 216
 Рама-Мурти Э. 120
 Райли Дж. П. 180, 267
 Рамберг Г. 18, 149, 281, 288, 290
 Рамдор П. 313
 Рамзай В. 14
 Рамзей В. 109
 Ранкама К. 19, 64, 256
 Рассел Р. 62
 Реди Ф. 204
 Резерфорд Э. 15, 122
 Рейнольдс Р. 80
 Рингвуд А. 72, 79, 107, 118, 149, 150, 159, 223, 227
 Розенквист Дж. 287, 289, 290
 Ронов А. Б. 158, 308, 309, 335
- Рорке Ф. 130
 Руби В. 195, 196
- Сакамото Т. 330
 Саммерс А. 80
 Самойлов Я. В. 17
 Сарухаши К. 185
 Сауков А. А. 17, 19
 Сахама Т. 19, 256
 Свердруп Т. 19, 256
 Севергин В. 11
 Северный А. Б. 86
 Селинов И. П. 53
 Сердюченко Д. П. 309
 Скирроу Г. 180
 Смит Г. 235
 Смудиковский К. 5, 19
 Снядецкий А. 11
 Соботович Э. В. 62, 107
 Соболев В. С. 153, 159
 Соколов В. А. 192, 194, 195, 197
 Спайс Дж. 24
 Стейси Ф. 132
 Стишов С. М. 115, 116, 312
 Стойкович А. 11
 Страхов Н. М. 18, 250, 252, 253, 254, 264, 265, 269, 276, 330
 Стретт Р. 129
 Судовиков Н. 279, 288, 290
 Сурков Ю. А. 107
 Сыромятников Ф. 232
- Тамман Г. 12
 Тейлор Р. 136, 137, 138
 Тейс Р. В. 206
 Теллер Э. 101
 Терлецкий Я. 96
 Тиррель Г. 223
 Томпсон Г. Г. 166
 Томсон Дж. Дж. 15
 Трифонов Д. Н. 64
 Троицкий В. С. 81
 Тугаринов А. И. 62, 309
- Узилио И. 271
 Уолкер Р. 77
- Фаркуар Р. 62
 Фаулер В. 103, 107
 Федорова Н. Е. 107, 188, 197,
 Ферми Э. 96
 Ферсман А. Е. 4, 5, 6, 7, 15, 17, 28, 43, 64, 65, 107, 109, 136, 137, 138, 139, 140, 146, 148, 156, 217, 227, 235, 251, 336
 Филлипс В. 11
 Флейшер Н. 77
 Флеминг Р. Г. 180
 Фогт И. Г. 15, 17
 Фокс С. 306
 Франк-Каменецкий Д. А. 103

Френкель Я. И. 52, 57
Фридрих В. 15

Хаин В. Е. 159, 279
Хевеши Г. 16
Хильми Г. Ф. 216
Хитаров Н. 232, 235, 289
Хладный Э. Ф. 10
Хлопин В. Г. 17, 18, 60
Хойл Ф. 103, 107
Холл Г. 120, 132
Холленд Г. Д. 348

Чердынцев В. В. 18, 99, 103, 107
Чирвинский П. Н. 18
Чупахин М. С. 346

Шварцшильд М. 86
Шенбейн Х. 13
Шифирд Е. С. 193
Шкловский И. С. 96
Шопф В. 201, 216

Шоу Д. 128, 285, 290
Шпренгель К. 12
Шрамм Г. 204
Шредингер Э. 15

Щербина В. В. 17, 19
Щукарев С. А. 51

Эйнштейн А. 50
Эк Р. 305, 309
Эли-де-Бомон Ж. Б. 12
Эль-Вакил 267
Эльзассер В. 300, 310
Энгель А. 283, 308
Эскола П. 287, 288

Юнге Х. 197
Юри Г. 62, 70, 88, 128, 129, 292,
332, 337

Явнель А. А. 72, 332
Ярошевский А. А. 159

ОГЛАВЛЕНИЕ

	<i>Стр.</i>
Предисловие	3
Введение	4
Г л а в а I. Предмет и задачи геохимии	4
Содержание геохимии	4
Очерк истории геохимии	9
Литература	19
Часть I	
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗЕМЛИ И КОСМИЧЕСКИХ ТЕЛ	
Г л а в а II. Элементы и изотопы в геохимии	20
Основные черты строения атомов	20
Геохимическая классификация элементов	28
Химическая связь и строение кристаллов	34
Изотопы и их распространение	46
Основные свойства атомных ядер и радиоактивность	51
Изменение изотопных отношений в природе	58
Литература	64
Г л а в а III. Распространенность химических элементов и их изотопов в природе	64
Вводные замечания	64
Метеориты	65
Строение и химический состав планет	78
Природа и состав Солнца	85
Звезды и газовые туманности	92
Космические лучи	95
Закономерности космического распространения элементов	97
Пути образования химических элементов	102
Литература	107
Г л а в а IV. Строение и состав Земли	108
Геофизические данные	108
Модели состава Земли	109
Строение и состав Земли по современным данным	111
Возраст Земли и геологическая хронология	121
Радиоактивность Земли и радиогенное тепло	126
Литература	131
Часть II	
ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕОСФЕР	
Г л а в а V. Литосфера	133
Основные черты строения земной коры	133
Химический состав земной коры	135
Формы нахождения химических элементов и изоморфизм	140
Минералы в земной коре	154
Литература	159
Г л а в а VI. Гидросфера	160
Распространение воды на Земле и ее свойства	160
Морская вода и ее состав	164
Материковые воды	174
Круговорот воды на Земле и его геохимическое значение	177
Литература	180
Г л а в а VII. Атмосфера	180
Строение и свойства атмосферы Земли	180
Химический состав атмосферы	184
Химический состав атмосферных осадков	188
Природные газы земных недр	191
Литература	197

	<i>Стр.</i>
Глава VIII. Живое вещество в биосфере Земли	197
Жизнь в пространстве и времени	197
Химический состав организмов	202
Фотосинтез и геохимический баланс углерода	205
Размножение организмов как геохимический процесс	211
Концентрация химических элементов организмами	214
Литература	216

Часть III

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Глава IX. Гипогенные процессы	217
Геохимический круговорот элементов	217
Термодинамическая направленность геохимических процессов	219
Геохимия магматических процессов	222
Гидротермальные процессы	229
Литература	235
Глава X. Гипергенные процессы	235
Общая характеристика гипергенных процессов и их классификация	235
Геохимия процессов выветривания	238
Перенос вещества водными растворами	251
Процессы образования осадочных пород и их изменения	254
Основные черты геохимии океанического осадкообразования	266
Основные черты процессов галогенеза	270
Формирование органических веществ и осадков	273
Литература	276
Глава XI. Геохимические процессы при метаморфизме	276
Метаморфизм горных пород	276
Миграция химических элементов при метаморфизме	280
Метаморфизм минералов	282
О роли метаморфизма в дифференциации вещества земной коры	286
Литература	289
Глава XII. Химическая эволюция Земли	290
Вводные замечания	291
Формирование химического состава Земли	292
Образование основных глубинных оболочек Земли	299
Возникновение жизни и химическая эволюция верхних оболочек Земли	303
Литература	309
Глава XIII. Геохимия отдельных элементов	310
Кремний	310
Алюминий	316
Железо	322
Магний	331
Кальций	336
Калий	342
Кислород	345
Натрий	350
Предметный указатель	355
Именной указатель	362

ГЕОРГИЙ ВИТОЛЬДОВИЧ ВОЙТКЕВИЧ,
ВАЛЕРИЙ ВИТАЛЬЕВИЧ ЗАКРУТКИН

ОСНОВЫ ГЕОХИМИИ

Редактор И. М. Шагирова
Обложка художника А. Е. Коленкова
Художественный редактор Т. А. Коленкова
Технический редактор С. П. Передерий
Корректор С. К. Марченко

Т — 01556. Сдано в набор 13/VI-75 г. Подп. к печати 11/II-76 г. Формат 60×90¹/₁₆. Бум. тип. № 2.
Объем 23 печ. л. Усл. п. л. 23. Уч.-изд. л. 24,93. Изд. № Е-253. Тираж 9000 экз. Цена 1р. 11 к.

План выпуска литературы издательства
«Высшая школа» (вузы и техникумы) на 1976 г. Позиция № 91.
Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14.
Издательство «Высшая школа»

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли.
150014, Ярославль, ул. Свободы, 97. Зак. 444.

1733