

Академия наук
СССР



А.А. Маракушев

ПЕТРОГЕНЕЗИС
И
РУДООБРАЗОВАНИЕ

Издательство · Наука ·

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ



А.А. Маракушев

ПЕТРОГЕНЕЗИС
И
РУДООБРАЗОВАНИЕ
(геохимические
аспекты)

2991



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1979



Петрогенезис и рудообразование (геохимические аспекты). М а р а к у ш е в А. А. М.: Наука, 1979.

В монографии выводится расширенный вариант периодической системы элементов, охватывающий всевозможные их окислительные состояния. На основе этой системы дается геохимическая систематика элементов, определяющая их поведение в процессах петрогенезиса и рудообразования. Обосновывается подразделение элементов на петрогенные и рудогенные и прослеживаются связи между магматизмом, метаморфизмом и рудообразованием, выделяются главные серии магматических пород и типы метаморфизма, которые рассматриваются в плане их металлогенической специализации. Обосновываются новые представления о генезисе серий изверженных пород в связи с процессами магматического замещения ультраосновных пород (щелочные серии) и сиалических пород (кислотные серии). Табл. 40. Библ. 195 назв. Илл. 93.

Ответственный редактор

Д. С. КОРЖИНСКИЙ

Глубинные процессы образования магматических, метаморфических и метасоматических горных пород, объединяемые понятием петрогенезис, отражают общую эволюцию состава и структуры земной коры. Они стимулируются восходящими потоками флюидов, приуроченными к подвижным зонам тектонических дислокаций различного рода. С петрогенезисом тесно связано образование месторождений полезных ископаемых (рудообразование). Все эти эндогенные процессы имеют в общем сходную природу, но различаются геохимически по тем наборам химических элементов, которые испытывают концентрацию или рассеяние. Геохимические исследования давно уже привели к выявлению рядов, или семейств, петрогенных и рудогенных элементов, связанных в парагенезисы вследствие совместной концентрации в процессах петрогенезиса и рудообразования [11, 15, 161 и др.].

Как подчеркивалось В. И. Вернадским еще в 1909 г., мысли о закономерной ассоциации химических элементов (парагенезисе) в процессах формирования земной коры высказывались уже в середине прошлого столетия в работах Эли де Бомона: «В блестящем анализе известных в его время фактов он связал их нахождение и распространение в земной коре с геологической историей магматических расплавов» [15, с. 397]. В цитируемом докладе В. И. Вернадского отмечалась вездесущность химических элементов: «В песчинке или капле отражается общий состав космоса. В ней могут быть найдены все те элементы, какие наблюдаются на земном шаре и в небесных пространствах» (с. 401). В парагенезис же объединяются химические элементы, совместно сконцентрированные в тех или иных геологических процессах. Систематика элементов по их химическим свойствам, отражаемая периодическим законом Д. И. Менделеева, явилась первым шагом в понимании закономерностей ассоциации элементов. «Уже в 1829 г. при первом зарождении периодической системы Дебрейнер указывал на совместное нахождение элементов в земной коре как на характерный признак их близости» [15, с. 402]. Периодический закон, отражающий изменение свойств элементов и подчеркивающий в наиболее общем плане соответствия их друг другу и принципиальные различия, является основой анализа парагенезисов химических элементов. В настоящей работе периодической системе элементов уделяется особенно большое внимание и выводится расширенный ее вариант, охватывающий различные окислительные состояния (валентности) химических элементов. Кроме того, предпринимается попытка установления положения в системе элементов их изотопов.

Свойства элементов (их химическая природа) проявляются различно в зависимости от геохимической и термодинамической обстановки процессов минералообразования. Проблема парагенезисов элементов связана с нахождением таких условий, при которых достигается наибольшее соответствие их химических свойств, в результате чего максимально проявляется тенденция к совместному накоплению в данной геохимической среде. Чтобы подойти к этой проблеме в общем плане, необходимо рассмотреть химические свойства элементов на термодинамической основе.

Термодинамический (физико-химический подход в изучении глубинного минералообразования [42, 60, 61, 73, 74, 79, 86, 88, 107, 109 и др.], в основе которого лежит анализ парагенезисов минералов (фазовых соотношений), непосредственно примыкает к геохимическому направлению, так как совместная концентрация элементов, ведущая к образованию их парагенезисов в природных процессах, обуславливается взаимодействием фаз (минералов, магматических расплавов, флюидов), связываясь в конечном итоге с механизмом фазовой концентрации. Задача состоит в нахождении таких характеристик геохимических сред (минералов, магм, флюидов), которые благоприятны для концентрации того или иного набора петрогенных или рудогенных элементов, для образования их парагенезисов, наблюдаемых в природе. Эта по существу геохимическая задача разрешается на термодинамической основе с использованием энергетических характеристик химических элементов и их соединений и анализа химического сродства элементов к летучим компонентам флюидов и магматических расплавов и к силикатным структурам различного типа. Ввиду широкого охвата всех химических элементов в различных степенях окисления, расчеты химического сродства в настоящей работе проводятся на основе термодинамических характеристик простых соединений — сульфидов, окислов, силикатов, алюмосиликатов, сульфатов, хлоридов, фторидов и др. Привлечение более сложных комплексных соединений с целью приближения к реальным миграционным формам элементов неизбежно сузило бы их набор, сделало бы невозможным широкое сопоставление элементов, положенное в основу настоящего исследования. Однако эта схематичность подхода к вычислениям химического сродства имеет определенные преимущества перед сложными расчетами, отражающими специфику и многообразие реальных процессов минералообразования. Эти преимущества заключаются в достаточно высокой точности получаемых величин и в широте охвата элементов, определяющей универсальность приложения подобных расчетов к петрогенезису и рудообразованию различного типа. Расчетные данные по химическому сродству элементов играют большую роль в понимании закономерностей ассоциаций элементов (парагенезисов), наблюдаемых в горных породах и в рудных образованиях. На их основе становится возможным дальнейшее приближение к установлению геохимической специфики, способствующей развитию минерализации того или иного типа. Анализ парагенезисов химических элементов на основе диаграмм химического сродства должен играть такую же роль в геохимии, какую анализ парагенезисов минералов (фазовый анализ) играет в петрологии и в учении о месторождениях полезных ископаемых.

Учение о химическом сродстве элементов зародилось еще в прошлом веке благодаря работам Берто, Томсена и др., которыми было выполнено большое количество термохимических измерений тепловых эффектов образования соединений химических элементов. Эти тепловые эффекты (ΔH) первоначально рассматривались в качестве меры химического сродства элементов (высокое сродство коррелировалось с большим тепловым эффектом образования соединений). Дальнейшими исследованиями по термодинамике (особенно работами Клаузиуса, Гиббса) было показано, что тепловой эффект реакций в общем случае не является мерой химического сродства элементов. Тепловой эффект обусловлен приращением в результате реакции особой термодинамической функции — энтальпии (H), в состав которой входит не только химическая энергия ($\sum \mu_i n_i$), но и тепловая энергия (TS), обусловленная энтропией (S):

$$H = TS + \sum \mu_i n_i,$$

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i.$$

Поэтому в приращении энтальпии в результате реакции содержится

тепловой эффект ($T\Delta S$), который не связан с работой химических сил, а обусловлен изменением теплосодержания. При понижении температуры теплосодержание в составе энтальпии уменьшается, и при абсолютном нуле в нее входит только химическая энергия ($H_0^0 = \sum \mu_i n_i$). Приращение этой функции в результате реакции при $T = 0^\circ\text{K}$ полностью обусловлено изменением химической энергии и может служить мерой химического сродства между реагирующими веществами. С некоторым допущением тепловой эффект характеризует химическое сродство между элементами в низкотемпературных условиях. Однако при увеличении температуры в энтальпийном приращении (ΔH) возрастает доля энтропийного эффекта (ΔST), который становится сопоставим по величине с эффектом, обусловленным работой химических сил. Эта работа характеризуется изменением свободной энергии (ΔZ) — функции, введенной Гиббсом, в состав которой входит только химическая энергия [25]:

$$Z = \sum \mu_i n_i,$$

$$dZ = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i.$$

Приращение этой функции в результате химических реакций (ΔZ) связано с тепловым эффектом (ΔH) соотношением (при каждой данной температуре):

$$\Delta H = \Delta Z + T\Delta S.$$

В зависимости от термодинамических условий величины указанных эффектов (ΔH и ΔZ) изменяются, причем значение ΔZ , характеризующее химическое сродство, варьирует в значительно большей степени (нередко с переменной знака) по сравнению с ΔH . В приложении к образованию соединений $[AB]$ из составляющих его элементов $A + B = [AB]$ величина ΔZ может иметь как положительное. (отсутствие химического сродства между A и B , их антагонизм), так и отрицательное значение (наличие химического сродства, которое тем сильнее, чем больше абсолютное значение величины ΔZ). Прохождение величины ΔZ через нулевое значение ($\Delta Z = 0$) при изменении термодинамических условий соответствует достижению равновесия соединения $[AB]$ с продуктами его распада на химические элементы: $A + B \rightleftharpoons [AB]$.

Равновесные условия отвечают отсутствию химического сродства или антагонизма между веществами ($\Delta Z = 0$), хотя реакции в этом состоянии характеризуются нередко значительными тепловым (ΔH) и энтропийным (ΔS) эффектами, связанными соотношением $\Delta H = T\Delta S$. Энтропия веществ рассчитывается по их теплоемкости (C_p), измеренной начиная

от области, близкой к абсолютному нулю температуры ($S_T^0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$),

так же как и температурное приращение энтальпии H (функции, характеризующей тепловой эффект реакции ΔH): $H_T^0 - H_0^0 = \int_0^T C_p dT$.

Температурное приращение свободной энергии определяется энтропией

$Z_T^0 - Z_0^0 = - \int_0^T SdT$. Эти функции имеют основное значение при

температурной экстраполяции ΔH и ΔZ эффектов химических реакций [74, 75].

Суммарными величинами химического сродства определяются «емкость» тех или иных фаз по отношению к набору элементов, испытывающих концентрацию или рассеяние.

Концентрация или рассеяние химических элементов в системах минералообразования определяется их фазовым разделением между флюидами, магматическими расплавами, окружающими горными породами

и формирующимися минералами. Каждая фаза представляет геохимическую среду, благоприятную или неблагоприятную для концентрации того или иного металла, что является суммарным выражением взаимного химического сродства между элементами. Подобно тому, как теплота изотермически распределяется неравномерно между средами с различной теплоемкостью, металлы распределяются неодинаково между фазами, обладающими различной емкостью в отношении того или иного компонента (в условиях выравнивания их химических потенциалов, температуры и давления). Функции химической емкости геохимических сред описываются уравнениями [82], выражающими связь изменения содержания компонента (n_i) с его химическим потенциалом (μ_i):

$$C_i = \left(\frac{\partial n_i}{\partial \mu_i} \right)_{T,P}$$

Такие уравнения определяют количество компонента, необходимое для повышения его химического потенциала в фазе на единицу измерения. Они характеризуют способность флюидов, расплавов, минералов концентрировать те или иные металлы. Фазы с высокой величиной C_i могут рассматриваться как концентраторы данного элемента i . При низких значениях C_i небольшое повышение концентрации компонента i сопровождается значительным возрастанием его химического потенциала, что ограничивает дальнейшее вхождение компонента в данную фазу.

Эндогенные геологические процессы связаны с поступлением в земную кору флюидов и магматических, в основном силикатных, расплавов. Они являются теми средами, в которых концентрируются определенные наборы химических элементов вследствие химического сродства, что ведет к образованию их закономерных парагенезисов в ходе последующего минералообразования. Геохимические среды сложны по составу, и чтобы подойти к общей оценке их «концентрирующей способности» в отношении тех или иных элементов (главным образом металлов), необходимо рассмотреть их химическое сродство к отдельным компонентам, входящим в состав расплавов и растворов. Водные растворы (флюиды) являются концентраторами определенного набора химических элементов, вариации которого могут быть связаны с изменением состава и степени окисления флюидов ($H_2O : H_2$). Водные растворы можно противопоставить сероводородным растворам, в которых концентрируются металлы с резко выраженными халькофильными свойствами, склонные к образованию гидросульфидных миграционных форм. Отношение $H_2O : H_2S$ в природных флюидах является одним из наиболее важных факторов геохимического фракционирования металлов в глубинных процессах. В его познании основное значение имеет анализ химического сродства металлов к кислороду и сере. Добавление в растворы галогенов, углекислоты и др. приводит к новым зависимостям, которые можно учесть на основе анализа химического сродства, возникающего между металлами и этими компонентами флюидов.

Развитие глубинного минералообразования происходит в тесном взаимодействии флюидов и силикатных сред — магматических расплавов и твердых горных пород. Химическим сродством, с одной стороны, к компонентам флюидов, с другой — к силикатным структурам (кремнекислородным группам) определяются взаимоотношения процессов рудообразования и петрогенезиса (концентрация одних металлов в рудных обособлениях и рассеяние других металлов в горных породах). Сродство металлов к силикатам различной структуры — одна из важнейших их геохимических характеристик.

Компоненты, составляющие различные геохимические среды, находятся в сложном кислотно-основном взаимодействии [61]. Кислотность сред, являющаяся общим суммарным выражением этого взаимодействия,

во многом определяет концентрацию и рассеяние в них химических элементов. Тенденции металлов накапливаться в средах различной кислотности-щелочности (ацидофильность-ацидофобность) характеризуются их химическим сродством к протону (H^+). Металлы с высоким показателем этого сродства обладают щелочными свойствами, они легко переходят в растворах в положительно заряженные ионы. Металлы с низким химическим сродством к протону стремятся к образованию анионных миграционных форм (гидросульфидных, гидроокисных, гидрокарбонатных, комплексов с хлором, фтором). Химическое сродство к протону не является неизменной характеристикой металлов, оно выражено неодинаково в различных средах (водородных, сероводородных, хлоридных, фторидных, силикатных и др.), будучи связанным со многими геохимическими характеристиками металлов.

Изложенный перечень далеко не исчерпывает геохимических факторов концентрации и рассеяния элементов в эндогенных процессах, но и он наглядно иллюстрирует большую сложность затрагиваемой проблемы при общем к ней подходе. Накоплен обширный эмпирический материал, и в ее решении все большее значение приобретают теоретические построения.

Настоящая работа является в основном теоретическим исследованием, в котором геохимические проблемы петрогенезиса и рудообразования рассматриваются на основе термодинамических расчетов. В ней используются многочисленные накопленные к настоящему времени данные по термодинамическим свойствам минералов и простых химических соединений (гидридов, окислов, сульфидов, хлоридов, фторидов, сульфатов, селенидов, теллуридов и др.), сведенные в справочники [16, 18, 32, 52, 100, 132, 133, 185] и имеющиеся в оригинальных работах [26, 55, 167 и др.]. Широко используются также данные по потенциалам ионизации и сродству элементов к электрону [18, 32]. Последние интересны прежде всего в том отношении, что они отражают непосредственные свойства элементов (их электросродство [181]), полностью обусловленные атомной структурой, которые проявляются вне химических соединений. Эти свойства не осложнены спецификой химических связей, возникающих между атомами. Они рассматриваются в работе в первую очередь. На их основе выводится расширенная периодическая система элементов, охватывающая все возможные их валентные состояния, как стабильные, так и нестабильные. Эта система в дальнейшем используется для геохимических построений, отражающих поведение элементов в различных процессах минералообразования. В плане периодических зависимостей в работе рассматриваются характеристики химического сродства элементов, проявляющегося при взаимодействии с кислородом, серой, водородом, хлором, фтором и др. и с водой. Общая геохимическая систематика элементов выводится в работе с использованием величин относительного химического сродства элементов (к кислороду относительно серы, к фтору относительно хлора и т. д.) и с учетом их кислотно-щелочных параметров. Именно относительным сродством определяются главные закономерности фазового разделения элементов, характеризующие их поведение в процессах глубинного минералообразования. По относительной тенденции к вхождению в состав силикатов (относительно рудных образований) различаются петрогенные и рудогенные элементы. В этих рамках в свою очередь выделяются семейства, отражающие поведение элементов в процессах петрогенезиса и рудообразования различного типа. На основе геохимической систематики элементов рассматриваются общие проблемы образования горных пород и рудных месторождений, а также те связи, которые между ними прослеживаются.

В последние десятилетия наметился большой прогресс в понимании специфики глубинного минералообразования. Оказалось, что природные системы развиваются под воздействием ювенильных флюидных потоков,

являющихся по отношению к ним как бы внешней средой и обеспечивающих привнос-вынос некоторых компонентов. При этом химические потенциалы этих компонентов, названных вполне подвижными, поддерживаются на постоянных уровнях (как бы задаются извне), что и приводит к сокращению числа фаз (минералов) в горных породах. Разработка термодинамики природных систем позволила оценить во всей полноте факторы глубинного минералообразования, в число которых помимо температуры и давления вошли химические потенциалы вполне подвижных компонентов, определяющие влияние геохимической среды минералообразования. Для анализа этих зависимостей в практику петрологических исследований были введены диаграммы химических потенциалов компонентов, вначале качественные [60], а затем на количественной основе [81].

Физико-химический подход к исследованию горных пород основывается на расчетных и экспериментальных исследованиях минеральных равновесий и на обобщении петрографических данных. Все эти данные могут быть взаимно согласованы лишь при учете специфики глубинного минералообразования, особенно его флюидного режима. Экспериментально были определены поля устойчивости породообразующих минералов и их ассоциаций и раскрыта специфика флюидного воздействия на магмы (на температуру их кристаллизации и эвтектические составы). Эти данные вскрыли сложность взаимоотношений между магматизмом и метаморфизмом и положили начало созданию новой теоретической основы петрографии, в которой горные породы рассматриваются как продукты развития специфических флюидных магматических и метаморфических систем. Рассмотрение горных пород на физико-химической основе (анализ парагенезисов минералов и химических элементов [62, 41, 80, 82, 109, 42, 60, 73, 107] имеет большое значение в исследовании их генезиса.

Магматизм, метаморфизм, метасоматизм и связанное с ними формирование месторождений полезных ископаемых являются по существу звеньями единого процесса эндогенной минерализации под воздействием восходящих флюидных потоков в связи с геоструктурной эволюцией земной коры. В работе главным образом на основе термодинамических расчетов рассматривается геохимическая специфика этих процессов, подчеркивающая связи между ними. Эмпирический геохимический материал по различным горным породам и рудам представлен в работе для иллюстрации закономерностей распределения компонентов, выявляющихся теоретически, при расчете взаимного химического средства элементов.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

При изменении валентности (степени окисления [35]), химические свойства элементов изменяются настолько радикально, что элемент в различных степенях окисления представлен как бы несколькими элементами, совершенно по-разному ведущими себя в химических процессах, но связанными взаимопереходами. В периодической системе, достаточно полно и детально отражающей химические свойства, элементы должны занимать различные позиции в зависимости от их валентного состояния. Обоснование такой системы должно опираться на корреляцию непосредственных свойств химических элементов с фундаментальными характеристиками — порядковыми номерами и атомными весами. Если принять во внимание не только химические элементы, но и их изотопы, можно различить три типа подобных фундаментальных корреляций:

I — при взаимосвязанном (сопряженном) изменении валентности, порядкового номера и массы (атомного веса элементов);

II — при постоянстве валентности и сопряженном изменении порядкового номера и массы (атомного веса элементов);

III — при постоянстве валентности и порядкового номера, в зависимости только от массы (массовых чисел изотопов).

Первые два типа корреляционных зависимостей можно назвать протонными, так как в качестве аргумента в них используются взаимосвязанные порядковый номер элементов и атомный вес, которые изменяются в зависимости от числа протонов. Третий тип корреляции — нейтронный, в нем в качестве аргумента используются вариации массы (массовых чисел), обусловленные изменением числа нейтронов (при постоянстве валентности и порядкового номера). Интенсивность изменения химических свойств химических элементов в зависимости от массы элементарных веществ понижается в последовательности I—II—III. Она наиболее значительна при сопряженном изменении валентности и порядкового номера, т. е. в I типе корреляций ($K^+—Ca^{2+}—Sc^{3+}—Ti^{4+}—V^{5+}—Cr^{6+}—Mn^{7+}—Fe^{8+}$ и т. д.). II тип охватывает изовалентные вариации химических свойств, которые обычно менее значительны ($Ca^{2+}—Sc^{2+}—Ti^{2+}—V^{2+}—Cr^{2+}—Mn^{2+}—Fe^{2+}$ и т. д.). Корреляции III типа (при постоянстве валентности и порядкового номера) отражают еще менее значительные вариации свойств изотопов химических элементов.

Корреляции II и III типов отличаются от корреляции I типа тем, что обе они изовалентные. Принципиальное их различие заключается в том, что одна из них (II) протонная, а другая (III) — нейтронная. Количественное сопоставление этих двух типов корреляций (нейтронной и протонной) приведено ниже на примере гелия, водорода и их изотопов.

Изотопы гелия (He^3 и He^4) представлены данными величин потенциалов ионизации [32]. Легкий изотоп гелия (He^3) характеризуется следующими значениями первого (I) и второго (II) потенциалов ионизации:

$$I = 24,58630 \text{ эв (566,985 ккал);}$$

$$II = 54,4158 \text{ эв (1254,883 ккал).}$$

Средний потенциал $(I+II)/2 = 39,5011$ эв (910,934 ккал).

У тяжелого изотопа гелия (He^4) потенциалы ионизации несколько более высокие:

$$I = 24,58764 \text{ эв (567,016 ккал);}$$

$$II = 54,4183 \text{ эв (1254,940 ккал).}$$

Средний потенциал $(I + II)/2 = 39,5030 \text{ эв (910, 978 ккал)}$.

Увеличение числа нейтронов (N) при постоянстве количества протонов (Z) с переходом от легкого к тяжелому изотопу гелия: $\text{He}^3 (Z=2, N=1) \rightarrow \text{He}^4 (Z=2, N=2)$ характеризуется следующим возрастанием потенциалов ионизации:

$$\Delta I = 0,00134 \text{ эв (0,031 ккал);}$$

$$\Delta II = 0,0025 \text{ эв (0,057 ккал);}$$

$$\Delta \left(\frac{I + II}{2} \right) = 0,0019 \text{ эв (0,044 ккал).}$$

Это изопротонное превращение ($Z = \text{const}$) сопоставимо с ближайшими изонейтронными переходами ($N = \text{const}$):

дейтерий $D (N=1, Z=1) \rightarrow$ легкий изотоп гелия $\text{He}^3 (N=1, Z=2)$; или

третий $T (N=2, Z=1) \rightarrow$ тяжелый изотоп гелия $\text{He}^4 (N=2, Z=2)$. Увеличение на единицу числа протонов $D \rightarrow \text{He}^3$ и $T \rightarrow \text{He}^4$ сопровождается возрастанием потенциала ионизации атомов порядка $\Delta I = 230 \text{ ккал}$, по сравнению с которым энергетические эффекты нейтронных превращений выглядят ничтожными ($\Delta I = 0,031 \text{ ккал}$). Привлекает внимание, что по знаку энергетического эффекта рассмотренные протонные и нейтронные превращения $D \rightarrow \text{He}^3$, $T \rightarrow \text{He}^4$, $\text{He}^3 \rightarrow \text{He}^4$ аналогичны $\Delta I > 0$.

Изотопы длительное время не различались по химическим свойствам [116], и исследовались их физические свойства, более непосредственно связанные с массой атомов. Однако в последние годы химические свойства изотопов, обуславливающие их фазовое фракционирование в геохимических и технологических процессах, все более привлекают к себе внимание [191]. На основе анализа изотопного фракционирования формируется особое направление в исследовании петрогенезиса и рудообразования. Однако данные по химическим свойствам изотопов все еще скудны, и их рассмотрение в общей периодической системе элементов затруднительно. Эта проблема затронута в дальнейшем фрагментарно (на примере изотопов водорода, кислорода, серы), в порядке постановки вопроса. Основное внимание уделено химическим свойствам элементов, которые рассмотрены с охватом всевозможных степеней их окисления на основе фундаментальных корреляционных зависимостей I и II типов. Главной трудностью на этом пути является представление химических свойств элементов (в различных степенях их окисления) в непосредственном выражении, безотносительно к химическим соединениям, которые они образуют.

В геохимических процессах свойства химических элементов не проявляются непосредственно, а отражают сложные процессы взаимодействия атомов с образованием простых и комплексных ионов и других химических соединений. В числе последних главное значение имеют окислы, являющиеся ангидридами кислот и оснований. Однако для фундаментальных корреляций представляют интерес непосредственные кислотно-щелочные свойства элементов, обусловленные их атомным строением. Они позволяют судить о вкладе в свойства химических соединений, который может быть приписан непосредственно данному элементу.

Показателями непосредственных свойств химических элементов служат их потенциалы ионизации и сродство к электрону [32]. Потенциалы ионизации как показатели кислотно-щелочных свойств элементов использовались многими авторами [42, 62 и др.]. В настоящем исследовании потенциалы ионизации использованы совместно с величинами сродства элементов к протону и выводится характеристика, определяющая общее отношение атомов к электронам (их тенденцию к положительной или отрицательной ионизации). Такой подход наметился уже в 1934 г.

в работах Р. С. Малликена [181], которым было введено понятие общего электросродства элементов, определяемого полусуммой сродства атомов к электрону и первого потенциала ионизации. По физическому смыслу данное понятие близко к понятию электроотрицательности, введенному в 1932 г. Л. Полингом, который эту величину оценивал косвенно по энергиям диссоциации химических соединений.

Ниже химические элементы сопоставляются по величине электросродства (Z^{A+K} , ккал), определяемого полусуммой потенциалов ионизации (Z^K , ккал) и сродства к электрону (Z^A , ккал). Расчет электросродства и исходные данные приведены в табл. 1, в которой величины, оцененные приблизительно, заключены в скобки. Сопоставление элементов по величине электросродства приводится на диаграммах рис. 1 и 2. Ряд галогенов отвечает очень высокому электросродству и сродству к электрону, что отражает очень сильные окислительные свойства элемен-

Таблица 1

Потенциалы ионизации (Z^K , ккал), сродство к электрону (Z^A , ккал) и электросродство (Z^{K+A} , ккал) химических элементов в одновалентном состоянии [19, 32, 120]

№ пп	Эле-мент	Z^K , ккал	Z^A , ккал	Z^{K+A} , ккал	№ пп	Эле-мент	Z^K , ккал	Z^A , ккал	Z^{K+A} , ккал	№ пп	Эле-мент	Z^K , ккал	Z^A , ккал	Z^{K+A} , ккал
1	H	314	17	165	36	Kr	323	-10	156	71	Lu	125	(10)	67
2	He	544	-12	266	37	Rb	96	6	51	72	Hf	127	15	71
3	Li	124	13	68	38	Sr	131	(-24)	53	73	Ta	178	19	98
4	Be	215	-4	105	39	Y	147	7	77	74	W	184	28	106
5	B	191	7	99	40	Zr	158	10	84	75	Re	181	33	107
6	C	260	27	143	41	Nb	159	15	87	76	Os	201	33	117
7	N	335	5	170	42	Mo	164	27	95	77	Ir	212	45	128
8	O	314	34	174	43	Tc	167	31	99	78	Pt	207	49	128
9	F	402	80	241	44	Ru	170	32	101	79	Au	213	(47)	130
10	Ne	497	-22	237	45	Rh	172	33	102	80	Hg	241	-4	118
11	Na	118	8	63	46	Pd	192	24	108	81	Tl	141	20	80
12	Mg	176	-5	85	47	Ag	175	30	102	82	Pb	171	24	97
13	Al	138	5	71	48	Cd	207	-6	100	83	Bi	168	22	95
14	Si	188	31	109	49	In	133	17	75	84	Po	189	42	115
15	P	243	18	130	50	Sn	169	25	97	85	At	212	64	138
16	S	239	48	143	51	Sb	199	22	110	86	Rn	248	(-11)	118
17	Cl	300	83	191	52	Te	208	46	127	87	Fr	92	(6)	49
18	Ar	363	-23	170	53	I	241	71	156	88	Ra	122	(-5)	58
19	K	100	7	53	54	Xe	280	-10	135	89	Ac	118	(3)	60
20	Ca	141	(-33)	53	55	Cs	90	5	47	90	Th	140	(1)	70
21	Sc	151	-5	73	56	Ba	134	-11	61	91	Pa	136	(-1)	67
22	Ti	158	9	83	57	La	129	13	71	92	U	143	(-3)	70
23	V	155	15	85	58	Ce	126	(11)	68	93	Np	143	(-5)	69
24	Cr	156	19	87	59	Pr	125	(7)	69	94	Pu	140	(-8)	66
25	Mn	171	(27)	99	60	Nd	127	(4)	65	95	Am	138	(-11)	63
26	Fe	182	24	103	61	Pm	128	(3)	65	96	Cm	140	(4)	72
27	Co	181	24	102	62	Sm	130	(-3)	63	97	Bk	145	(1)	73
28	Ni	176	30	103	63	Eu	131	(-7)	62	98	Cf	148	(-2)	73
29	Cu	178	28	103	64	Gd	142	(14)	78	99	Es	150	(-3)	73
30	Zn	216	(-8)	104	65	Tb	135	(12)	73	100	Fm	153	(-4)	74
31	Ga	138	9	73	66	Dy	137	(3)	70	101	Md	155	(-8)	73
32	Ge	182	33	107	67	Ho	139	(4)	71	102	No	158	(-13)	72
33	As	226	25	125	68	Er	141	(0)	73	103	Lr	(145)	(-2)	(71)
34	Se	225	47	136	69	Tm	142	(0)	71	104	Ku	(147)	(2)	(74)
35	Br	273	78	175	70	Yb	144	(-8)	68	105	Ns	(192)	(5)	(98)

тов и особенно хлора, на который, как видно на графике (см. рис. 2), приходится максимум сродства к электрону. В общем же электросродство одновалентных элементов монотонно понижается в такой последовательности (исключая метастабильные, мало распространенные окислительные состояния): F—Cl—Br—I—At—Au—Cu—Ag—Tl—In—Li—Na—K—Rb—Cs—Fr.

Из этих соотношений видно, что таллий и индий в одновалентном состоянии относительно близки к щелочным металлам. Это особенно важно по отношению к таллию, который наиболее стабилен в одновалентном состоянии. Позицией этого элемента на диаграмме объясняется ряд особенностей его геохимии, в частности вхождение этого элемента в калийные соли и в щелочные полевые шпаты. Давно уже обращало на себя внимание совместное накопление в солях рубидия и таллия, что,

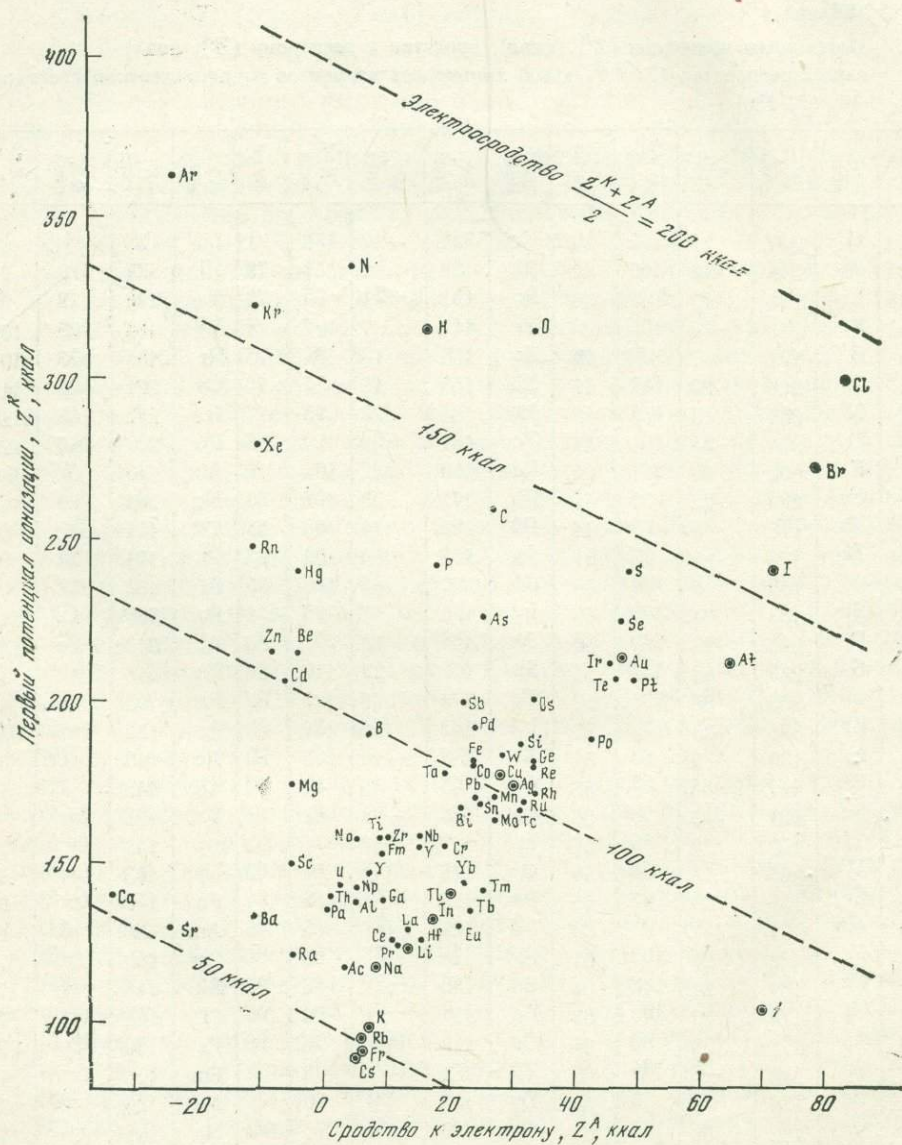
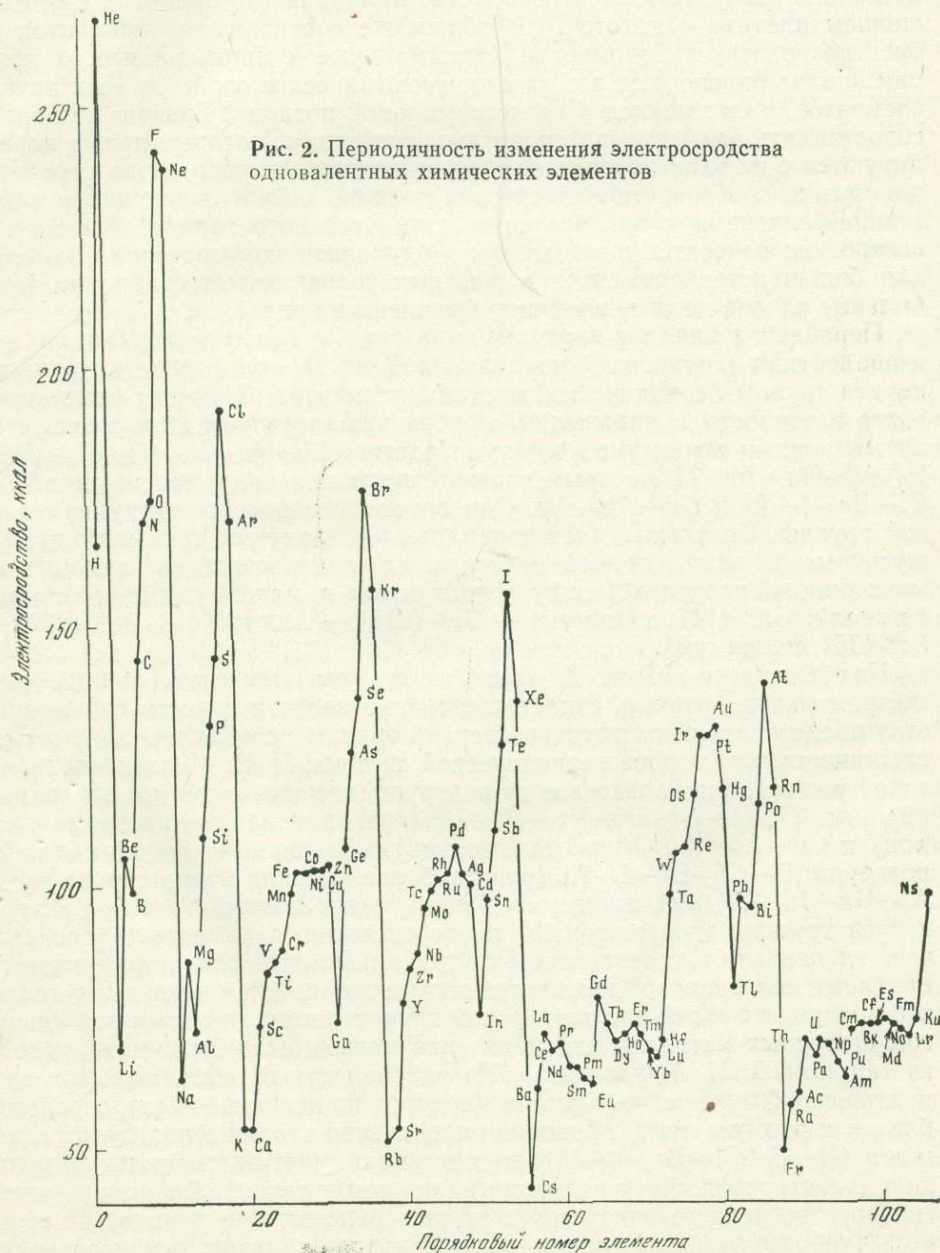


Рис. 1. Потенциалы ионизации, сродство к электрону и общее электросродство (пунктирные линии) одновалентных элементов. Особо (1) выделены элементы, стабильные в одновалентном состоянии [173]

как подчеркивалось Г. Бергом, «привело в первое время после открытия таллия к ошибочному мнению о его щелочной природе» [11, с. 51]. Как следует из приводимых данных, это мнение является довольно оправданным по отношению к одновалентному таллию, который значительно отличается по своим щелочным свойствам от других халькофильных рудных металлов, обычных в одновалентном состоянии (медь, серебро, золото).

Периодичность изменения электросродства химических элементов намечается на диаграмме (см. рис. 2), на которой это свойство элементов коррелируется относительно их порядковых номеров. Поскольку величина электросродства вычислена по первым потенциалам ионизации (и средству к первому электрону), рассматриваемые величины харак-



теризуют одновалентное состояние элементов. Поэтому графиком на рис. 2 определяется структура I группы периодической системы элементов. На графике видно, что максимумы электросродства приходятся на галогены, что коррелируется с максимальным проявлением их кислотных свойств. Пологие максимумы соответствуют таким группам элементов: Fe—Cu, Rh—Ag, Ir—Au. Минимальные позиции занимают щелочные металлы (нижний ряд минимумов), а также таллий, индий, галлий, алюминий, бор (верхний ряд минимумов). Некоторый незакономерный разброс точек на графике отражает неточность определения электросродства элементов, главным образом за счет недостаточности данных по сродству элементов к электрону. Привлекает внимание заниженное значение электросродства серебра. Теоретически, исходя из общей периодичности, намечившейся на рис. 2, электросродство серебра должно несколько превышать электросродство палладия (по аналогии с соотношением платина—золото). В общем же соотношения элементов по электросродству закономерны: максимальные и минимальные их позиции вполне определяют это важное геохимическое свойство всех других элементов, находящихся в неэкстремальной позиции. График позволяет сопоставлять элементы по кислотным свойствам, которые прямо коррелируются с их электросродством. Увеличение электросродства отражает понижение способности элементов к положительной ионизации и нарастание тенденции к приобретению отрицательного заряда. Однако эти построения относятся к элементам в одновалентном состоянии, которое для большинства элементов в обычных условиях метаустойчиво (стабильные одновалентные элементы выделены на рис. 1, I).

Перейдем к анализу диаграммы на рис. 2. Представленная на ней изовалентная (групповая) корреляция (тип II) определяет структуру первой группы периодической системы элементов. С учетом отмеченной выше неточности в положении серебра эта структура характеризуется двумя рядами минимумов электросродства: Li—Na—K—Rb—Cs—Fr и В—Al—Ga—In—Tl, которым соответствуют два ряда максимумов: F—Cl—Br—I—At и Cu—Ag—Au. Они отвечают главным подгруппам первой группы. Остальные (неэкстремальные) элементы занимают промежуточные позиции, причем величины их электросродства изменяются монотонно в пределах между минимумами и максимумами, например (в ккал): Ga⁺ (147, минимум) — Ge⁺ (215) — As⁺ (251) — Se⁺ (272) — Br⁺ (351, максимум).

Намечившиеся на рис. 2 четыре подгруппы элементов, занимающих экстремальные позиции, свидетельствуют о недостаточности существующих представлений о структуре первой группы периодической системы, сложившихся на основе периодической системы Д. И. Менделеева, в которой выделяются только две из подгрупп, намечившихся на диаграмме (см. рис. 2): Li—Na—K—Rb—Cs—Fr (ряд наиболее глубоких минимумов) и Cu—Ag—Au (ряд максимумов). Введением дополнительных подгрупп: F—Cl—Br—I—At (ряд наиболее высоких максимумов) и В—Al—Ga—In—Tl (ряд минимумов) достигается полный охват структуры первой группы, определяющей непосредственные химические свойства всех элементов в одновалентном состоянии. На этой основе разрешается проблема подгрупповой принадлежности водорода. На диаграмме видно, что водород по своей энергетической характеристике не является аналогом щелочных металлов или меди (как можно было бы думать, исходя из таблицы Д. И. Менделеева). Из одновалентных экстремальных элементов ему ближе всего галогены (водород по величине электросродства близок к бром и иод). Водород определению входит в подгруппу галогенов (H—F—Cl—Br—I—At), хотя и не занимает экстремальную позицию (электросродство у водорода ниже, чем у гелия). Возможно, электросродство недостаточно отражает непосредственные химические свойства наиболее легких элементов. Для водорода типичны химические сое-

динения, аналогичные соединениям галогенов; остановимся на них подробнее.

Стабильность двухатомных газовых молекул рассматриваемых элементов характеризуется энергиями их диссоциации [32], значения которых ниже приведены в скобках (в ккал): H_2 (103,3) — HF (135,2) — HCl (102,2) — HBr (86,6) — HI (70,4). Этими величинами намечается максимум энергии химических связей между атомами, приходящийся на HF (самая высокая энергия диссоциации). Эти соотношения хорошо коррелируются с соотношениями электросродства химических элементов (см. рис. 2 и табл. 1): H (165) — F (241) — Cl (191) — Br (175) — I (156). Фтор выделяется максимальным электросродством в этом ряду химических элементов. Таким образом, электросродство хорошо отображает непосредственные химические свойства рассматриваемых элементов в их отрицательном одновалентном состоянии, которое реализуется в соединениях с водородом. В кислородных соединениях, в которых реализуется положительная валентность элементов, рассмотренные экстремальные соотношения не прослеживаются, как об этом можно судить по величинам свободных энергий образования следующего ряда газовых молекул (ΔZ_{298}^0 , ккал): H_2O (—54,6) — F_2O (—0,3) — Cl_2O (22,3) — Br_2O (40) — I_2O (60). Монотонное возрастание свободной энергии образования перечисленных соединений отражает последовательное понижение их стабильности, причем соединения Cl_2O , Br_2O и I_2O уже нестабильны (имеют положительные величины ΔZ_{298}^0). Электросродство в данном случае не является достаточно представительным непосредственным свойством элементов. Для отображения их положительной валентности требуется иная непосредственная характеристика элементов, по которой должен наметиться полный ряд максимумов рассматриваемых элементов, определяющий выделение данной подгруппы элементов ($H-F-Cl-Br-I$).

Таким образом, отображение непосредственных свойств элементов представляет трудности, которые еще более возрастают с переходом к элементам в степени окисления больше единицы. При повышении степени окисления элементов их кислотные свойства резко усиливаются. Так, повышение валентности таллия с 1 до 3 сближает его свойства с алюминием, который замещается таллием в силикатах. Потенциалы ионизации (первый, второй и т. д.) для выражения непосредственных свойств элементов переменной валентности использовались в геохимии еще В. М. Гольдшмидтом [161, 162], который ввел так называемые приведенные потенциалы ионизации элементов, рассчитанные на единицу валентности. Приведенные потенциалы ионизации в какой-то мере характеризуют кислотно-щелочные свойства химических элементов [9]. Дальнейшим шагом на пути отображения непосредственных свойств химических элементов переменной валентности явилось введение Д. С. Коржинским [62] средних потенциалов ионизации. Они рассчитываются как среднеарифметические величины из двух, трех, четырех и т. д. потенциалов ионизации, характеризующих соответственно двух-, трех-, четырехвалентное и т. д. состояние химических элементов (см. также [40]).

Приведенные потенциалы ионизации В. М. Гольдшмидта [162] и средние потенциалы ионизации Д. С. Коржинского [62] отражают только энергии положительной ионизации атомов, без учета энергии отрицательной ионизации (средства атомов к электрону). Эта важная характеристика элементов вносит значительный вклад в непосредственные химические свойства одновалентных элементов (см. рис. 1) и существенно влияет на свойства элементов в более высоких степенях окисления. Отрицательный заряд изолированного атома не может превышать 1. В химических соединениях эффективные отрицательные заряды атомов также не превышают 1. Например, в кварце эффективный заряд кремния равен 1,97, а на каждый атом кислорода приходится заряд 0,98. Поэтому в расчетах электросродства химических элементов любой

валентности средство к электрону целесообразно учитывать только по отношению к первому потенциалу ионизации, в который эта величина как бы вносит поправку, отражающую значение энергии отрицательной ионизации атомов. Соответствующие поправки к остальным потенциалам ионизации (второму, третьему, четвертому и т. д.) будем считать пренебрежимо малыми. Исходя из этих предпосылок, ниже рассчитано электросродство элементов применительно к их различным валентным состояниям как среднеарифметическое из полусуммы первого потенциала ионизации и средства к электрону (электросродство по шкале Мал-

ликена [181],
$$Z^{K+A} = \frac{Z_1^K + Z_1^A}{2}$$
 второго (Z_{II}^K), третьего (Z_{III}^K) и т. д.

n потенциалов ионизации:

$$Z_n^{K+A} = \frac{Z_1^{A+K} + Z_{II}^K + Z_{III}^K + \dots + Z_n^K}{n}.$$

Рассчитанные по этой формуле величины электросродства химических элементов приведены в табл. 2. Они характеризуют химические элементы в состояниях от одновалентного (I) до восьмивалентного (VIII). Электросродство одновалентных элементов рассмотрено выше. Закономерность его изменения (см. рис. 2) отражает структуру I группы периодической системы, которой определяются непосредственные свойства элементов в одновалентном состоянии. Аналогичное построение для двухвалентных элементов представлено на графике (рис. 3). Оно определяет структуру II группы периодической системы, которая характеризуется иным набором элементов, занимающих экстремальные (минимальные и максимальные) позиции. В минимумах здесь находятся Be—Mg—Ca—Sr—Ba—Ra (наиболее глубокие минимумы), (C)—Si—Ge—Sn—Pb и Zn—Cd—Hg. Максимальные позиции занимают благородные газы (He)—Ne—Ar—Kr—Xe—Rn. Второй и третий ряды максимумов приходятся на Cu—Ag—Au и Ga—In—Tl. Перечисленные ряды химических элементов определяют подгруппы второй группы периодической системы, обрисовывая ее общую структуру. Положение в этой системе всех других (неэкстремальных) двухвалентных элементов характеризует их непосредственные химические свойства относительно свойств элементов, находящихся в экстремумах. Так, между кальцием (минимум) и медью (максимум) расположен следующий ряд двухвалентных элементов: Sc—Ti—V—(Cr, Mn)—Fe—Co—Ni, в котором последовательно повышается электросродство и нарастают их халькофильные (сульфурфильные) свойства. Аналогичные закономерности изменения свойств двухвалентных элементов прослеживаются в ряду: Sr (минимум) — Y—Zr—Nb—(Mo, Tc)—(Ru, Rh)—Pd—Ag (максимум). На основе приведенных построений устанавливается подгрупповая принадлежность гелия, который по электросродству соответствует другим благородным газам второй группы, занимающим в ее структуре максимальные позиции: He—Ne—Ar—Kr—Xe—Rn.

На рис. 3 проявляются также экстремальные соотношения в позициях элементов с порядковыми номерами 57—71 (редкие земли) и 89—103. Максимальные позиции занимают La и Gd, минимальные — Eu, Yb, No.

Закономерности изменения электросродства трехвалентных элементов отображаются графиком на рис. 4. Он показывает, что минимальные позиции в третьей группе периодической системы элементов занимают B—Al—Sc—Y—La—Ac (наиболее глубокие минимумы) и (N, P)—As—Sb—Bi, а также Gd—Lu—Sm—Lr. Почти не прослеживается теоретически вероятный ряд минимумов Ga—In—Tl. Максимальные позиции заняты щелочными металлами Li—Na—K—Rb—Cs—Fr, а также Zn (Cu) — Cd (Ag) — Hg (Au). В скобках указаны элементы (Cu, Ag,

Таблица 2

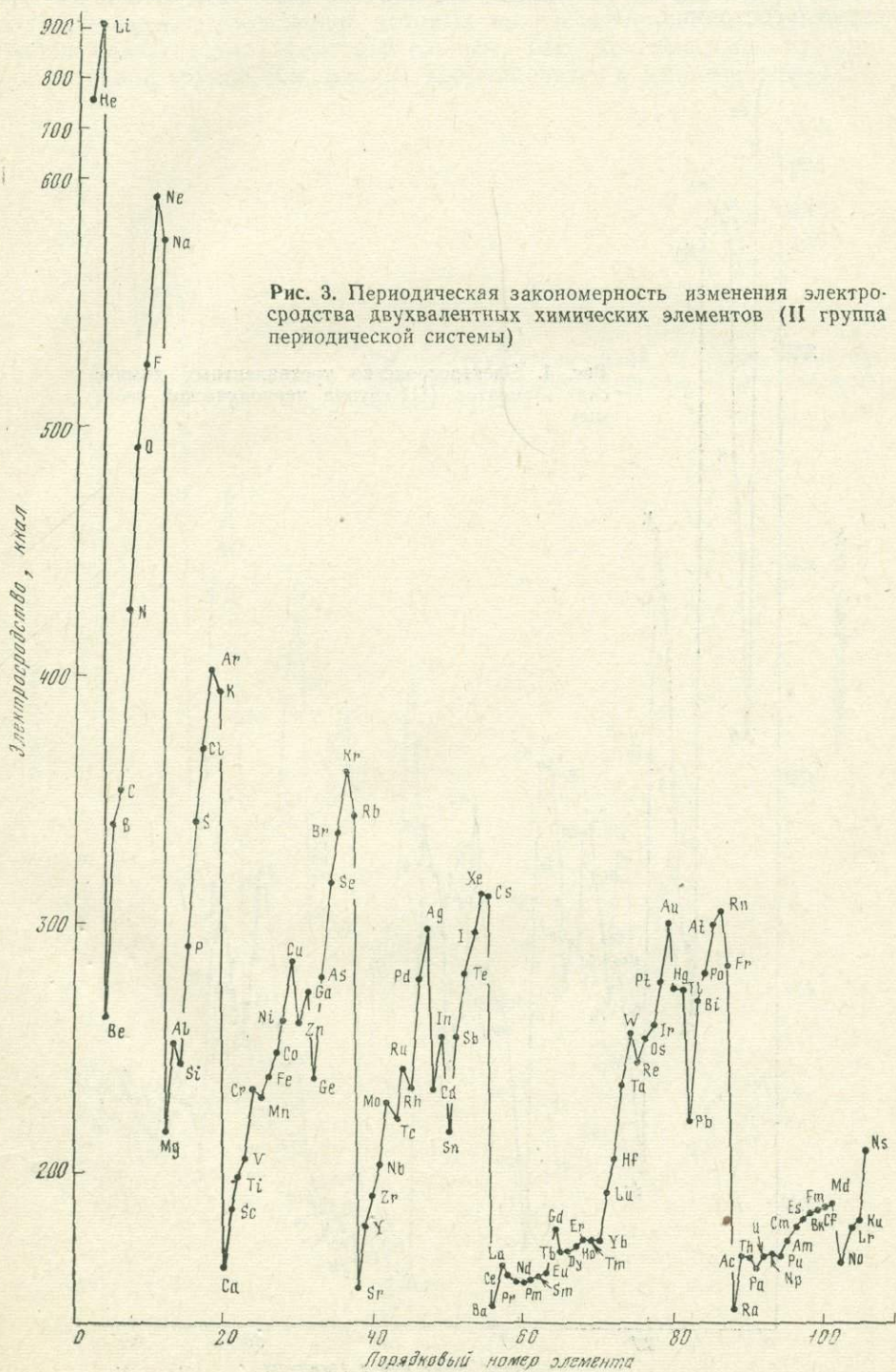
Электросродство химических элементов (в ккал)

№ пп	Элемент	Степень окисления							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H	165	—	—	—	—	—	—	—
2	He	266	760	—	—	—	—	—	—
3	Li	68	906	1545	—	—	—	—	—
4	Be	105	262	1358	2273	—	—	—	—
5	B	99	339	518	1883	3075	—	—	—
6	C	143	352	603	824	2467	3939	—	—
7	N	170	426	649	933	1198	3120	4871	—
8	O	174	492	751	1009	1333	1641	3842	(5873)
9	F	241	524	831	1126	1428	1794	2147	(4628)
10	Ne	237	592	883	1222	1561	1907	2318	(2765)
11	Na	63	576	936	1272	1650	2037	2433	(2891)
12	Mg	85	216	745	1189	1597	2049	2498	(2958)
13	Al	71	252	387	982	1500	1982	2495	(3006)
14	Si	109	243	419	575	1229	1812	2365	(2945)
15	P	130	291	426	616	792	1508	2160	(2783)
16	S	143	341	495	644	849	1046	1822	(3300)
17	Cl	191	370	553	722	891	1114	1311	(2085)
18	Ar	170	403	583	777	963	1152	1393	(1651)
19	K	53	393	615	807	1019	1230	1440	(1707)
20	Ca	(53)	(163)	(509)	(774)	(1002)	(1250)	(1490)	(1721)
21	Sc	73	185	314	662	949	1214	1495	(1768)
22	Ti	83	198	348	511	869	1181	1477	(1771)
23	V	85	206	366	551	742	1114	1452	(1781)
24	Cr	87	233	394	(590)	808	(960)	(1354)	(1759)
25	Mn	(99)	(230)	(412)	(615)	(842)	(1036)	(1203)	(1615)
26	Fe	103	238	394	(618)	(859)	(1112)	(1310)	(1471)
27	Co	102	247	422	(622)	(876)	(1149)	(1423)	(1703)
28	Ni	103	261	452	(662)	(894)	(1179)	(1439)	(1684)
29	Cu	103	285	475	(690)	(926)	(1179)	(1453)	(1734)
30	Zn	104	259	472	(712)	948	1212	1496	(1797)
31	Ga	73	273	418	684	(966)	(1243)	(1509)	(1810)
32	Ge	107	237	421	579	894	(1222)	(1504)	(1820)
33	As	125	278	403	591	763	1126	(1536)	(1840)
34	Se	136	316	457	590	787	971	1343	(1875)
35	Br	175	336	500	648	794	1002	1198	(1758)
36	Kr	156	361	524	693	850	1008	1226	(1456)
37	Rb	51	343	536	702	(884)	(1060)	(1235)	(1478)
38	Sr	(53)	(153)	(441)	(665)	(859)	(1062)	(1256)	(1468)
39	Y	77	179	277	(565)	(821)	(1030)	(1246)	(1484)
40	Zr	84	191	318	434	727	988	1229	(1471)
41	Nb	87	203	352	484	618	939	1214	(1491)
42	Mo	95	228	380	552	724	861	1170	(1476)
43	Tc	99	221	393	(542)	(706)	(881)	(1064)	(1392)
44	Ru	101	242	394	(567)	(744)	(931)	(1128)	(1316)
45	Rh	102	234	408	(571)	(766)	(965)	(1173)	(1376)
46	Pd	108	278	(439)	(612)	(794)	(1007)	(1229)	(1449)
47	Ag	102	298	483	(622)	(848)	(1045)	(1274)	(1540)
48	Cd	100	234	495	(688)	(878)	(1085)	(1302)	(1563)
49	In	75	255	385	623	(854)	(1081)	(1318)	(1556)
50	Sn	97	217	381	551	(851)	(1079)	(1318)	(1572)
51	Sb	110	254	361	542	728	1064	(1347)	(1629)
52	Te	127	280	425	538	735	931	1289	(1640)

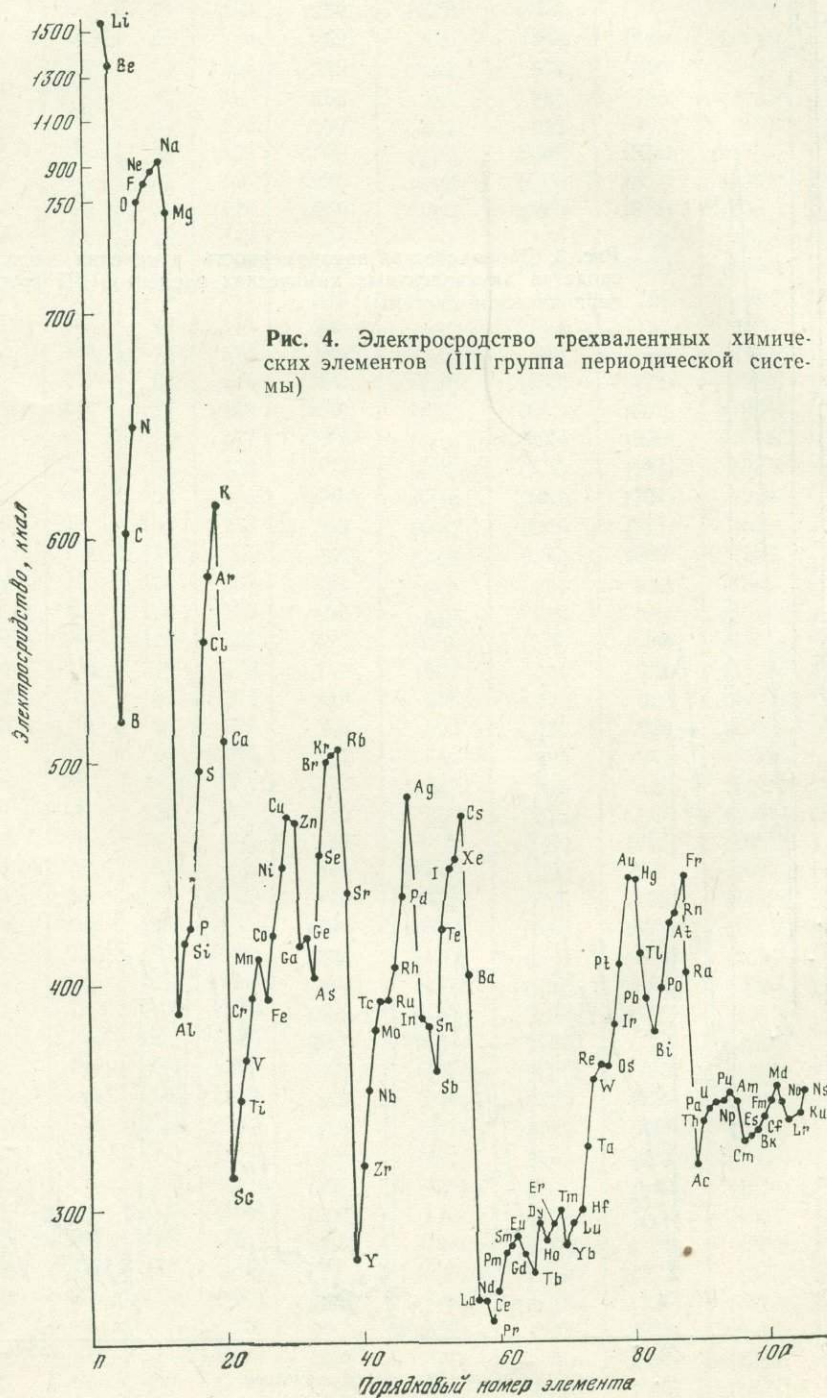
Таблица 2 (окончание)

№ пп	Элемент	Степень окисления							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
53	I	156	297	452	(584)	(745)	(943)	(1112)	(1577)
54	He	135	312	455	(600)	(743)	(943)	(1133)	(1327)
55	Cs	47	313	475	(615)	(765)	(910)	(1123)	(1353)
56	Ba	61	146	405	(603)	(759)	(928)	(1093)	(1319)
57	La	71	163	259	(499)	(722)	(924)	(1089)	(1331)
58	Ce	68	159	259	420	(680)	(918)	(1153)	(1398)
59	Pr	69	156	249	382	574	820	1057	1272
60	Nd	65	156	263	385	562	785	1033	1276
61	Pm	65	158	280	422	588	795	(980)	(1246)
62	Sm	63	159	(284)	(446)	(626)	(823)	(1058)	(1220)
63	Eu	62	160	(288)	(449)	(648)	(857)	(1083)	(1328)
64	Gd	78	178	(280)	(433)	(622)	(851)	(1087)	(1326)
65	Tb	73	169	271	425	610	833	1065	1309
66	Dy	70	169	(293)	(432)	(596)	(814)	(1056)	(1310)
67	Ho	71	171	285	423	566	760	994	1256
68	Er	73	174	293	437	581	737	957	1211
69	Tm	71	174	299	477	611	769	955	1194
70	Yb	68	174	(284)	(455)	(602)	(771)	(969)	(1188)
71	Lu	67	193	(293)	(465)	(631)	(807)	(1004)	(1226)
72	Hf	71	207	(299)	(418)	(595)	(806)	(1056)	(1299)
73	Ta	98	236	(326)	(435)	(555)	(787)	(1009)	(1258)
74	W	106	257	(356)	(469)	(596)	(731)	(938)	(1321)
75	Re	107	245	363	(491)	(628)	(773)	(923)	(1202)
76	Os	117	254	362	(502)	(650)	(803)	(982)	(1159)
77	Ir	128	260	381	510	671	836	(1006)	(1194)
78	Pt	128	278	408	543	688	861	(1042)	(1225)
79	Au	130	302	477	(589)	(739)	(896)	(1084)	(1305)
80	Hg	118	275	446	600	761	930	(1137)	(1325)
81	Tl	80	275	413	598	773	956	(1142)	(1327)
82	Pb	97	222	393	520	737	937	(1143)	(1346)
83	Bi	95	270	377	544	693	940	(1159)	(1351)
84	Po	115	281	397	517	695	860	(1106)	(1405)
85	At	138	301	426	556	680	866	(1042)	(1350)
86	Rn	118	306	430	(576)	(715)	(853)	(1051)	(1244)
87	Fr	49	284	447	(583)	(738)	(897)	(1072)	(1263)
88	Ra	(58)	(146)	(405)	(603)	(759)	(929)	(1083)	(1260)
89	Ac	(60)	(169)	(318)	(529)	(707)	(877)	(1063)	(1268)
90	Th	(70)	(168)	(338)	(470)	(675)	(864)	(1061)	(1278)
91	Pa	(67)	(164)	(343)	(477)	(610)	(826)	(1036)	(1269)
92	U	(70)	(169)	(345)	(482)	(618)	(760)	(991)	(1238)
93	Np	(69)	(169)	(347)	(489)	(628)	(773)	(942)	(1218)
94	Pu	(66)	(168)	(349)	(497)	(638)	(785)	(956)	(1156)
95	Am	(63)	(174)	(346)	(504)	(659)	(824)	(992)	(1183)
96	Cm	(72)	(180)	(328)	(507)	(669)	(839)	(1026)	(1230)
97	Bk	(73)	(183)	(330)	(462)	(648)	(826)	(1020)	(1232)
98	Cf	(73)	(185)	(333)	(467)	(610)	(812)	(1014)	(1234)
99	Es	(73)	(186)	(339)	(476)	(620)	(776)	(1001)	(1228)
100	Fm	(74)	(188)	(346)	(482)	(627)	(785)	(960)	(1200)
101	Md	(73)	(189)	(353)	(493)	(640)	(799)	(975)	(1165)
102	No	(72)	(166)	(346)	(495)	(650)	(824)	(1012)	(1208)
103	Lr	(71)	(180)	(337)	(500)	(670)	(855)	(1053)	(1258)
104	Ku	(74)	(183)	(341)	(476)	(675)	(867)	(1075)	(1290)
105	Ns	(98)	(211)	(351)	(487)	(615)	(839)	(1067)	(1291)

Аи), занимающие по величине электросродства в третьей группе около-экстремальное положение, хотя более вероятной представляется их максимальная позиция. По-видимому, имеющиеся данные по электросродству в этом случае недостаточно представительны в отображении соотношения свойств Cu и Zn, Ag и Cd, Au и Hg в их трехвалентном состоянии. Как будет показано в дальнейшем, Zn, Cd и Hg экстремальную (макси-



мальную) позицию занимают в четвертой группе. В целом графиком намечаются наиболее общие закономерности изменения непосредственных химических свойств трехвалентных элементов. Так, последовательное усиление кислотных свойств прослеживается в следующем ряду элементов: скандий (минимум) — титан — ванадий — хром — марганец — железо — кобальт — никель — медь. В этой же последовательности (с удалением от минимума) в общем уменьшается стабильность их трехвалентного состояния.



цией соответствующих элементов во второй (цинк, см. рис. 3) и третьей группах (галлий, см. рис. 4):

Cu^+ (максимум) — Zn^{2+} (минимум) — Ga^{3+} (минимум).

Аналогичны соотношения для серебра и золота:

Ag^+ (максимум) — Cd^{2+} (минимум) — In^{3+} (минимум);

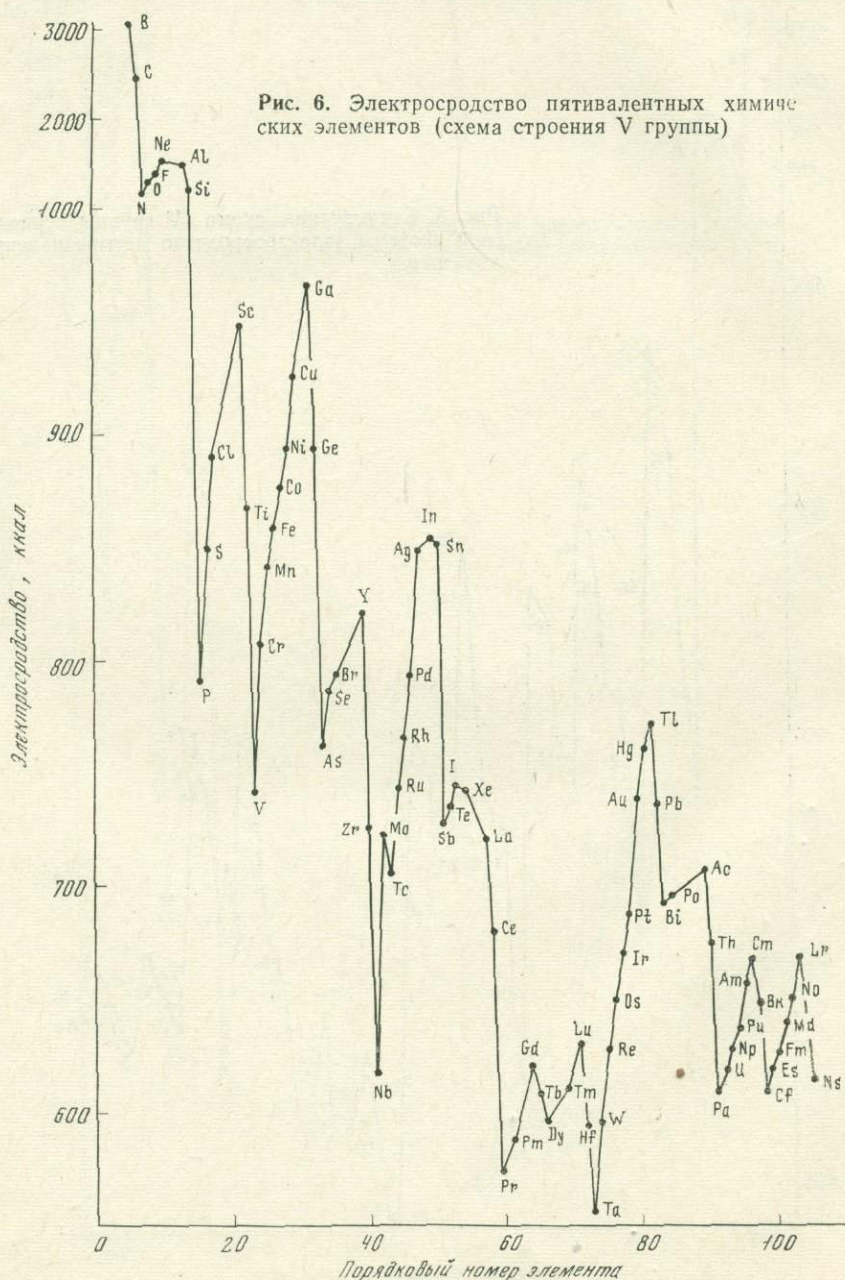
Au^+ (максимум) — Hg^{2+} (минимум) — Tl^{3+} (минимум).

Поэтому в дальнейшем позиция Cu^+ , Ag^+ и Au^+ в первой группе периодической системы будет рассматриваться как минимальная, крайняя в общих рядах минимумов:

$\text{Cu}^+ - \text{Zn}^{2+} - \text{Ga}^{3+} - \text{Ge}^{4+} - \text{As}^{5+} - \text{Se}^{6+} - \text{Br}^{7+} - \text{Kr}^{8+}$;

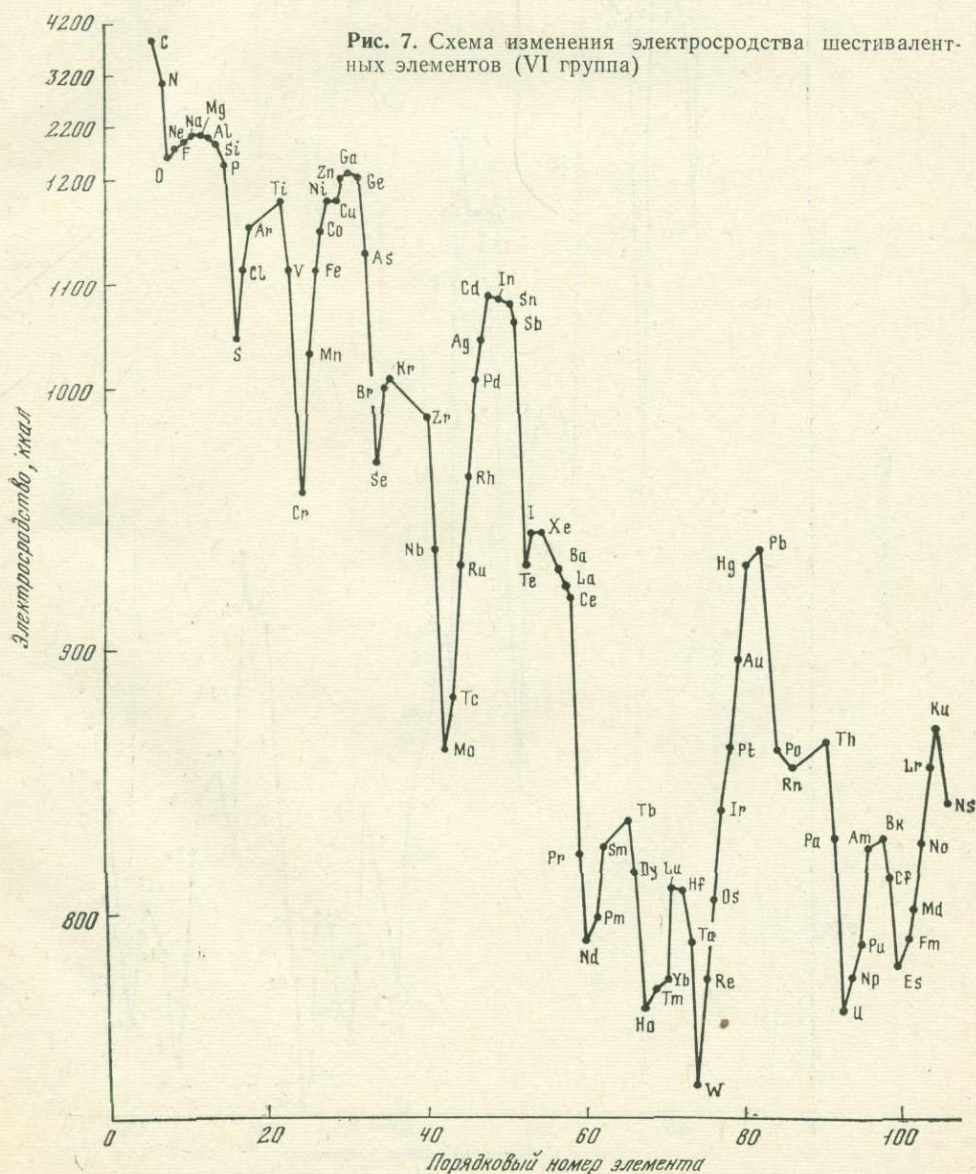
$\text{Ag}^+ - \text{Cd}^{2+} - \text{In}^{3+} - \text{Sn}^{4+} - \text{Sb}^{5+} - \text{Te}^{6+} - \text{I}^{7+} - \text{Xe}^{8+}$;

$\text{Au}^+ - \text{Hg}^{2+} - \text{Tl}^{3+} - \text{Pb}^{4+} - \text{Bi}^{5+} - \text{Po}^{6+} - \text{At}^{7+} - \text{Rn}^{8+}$.

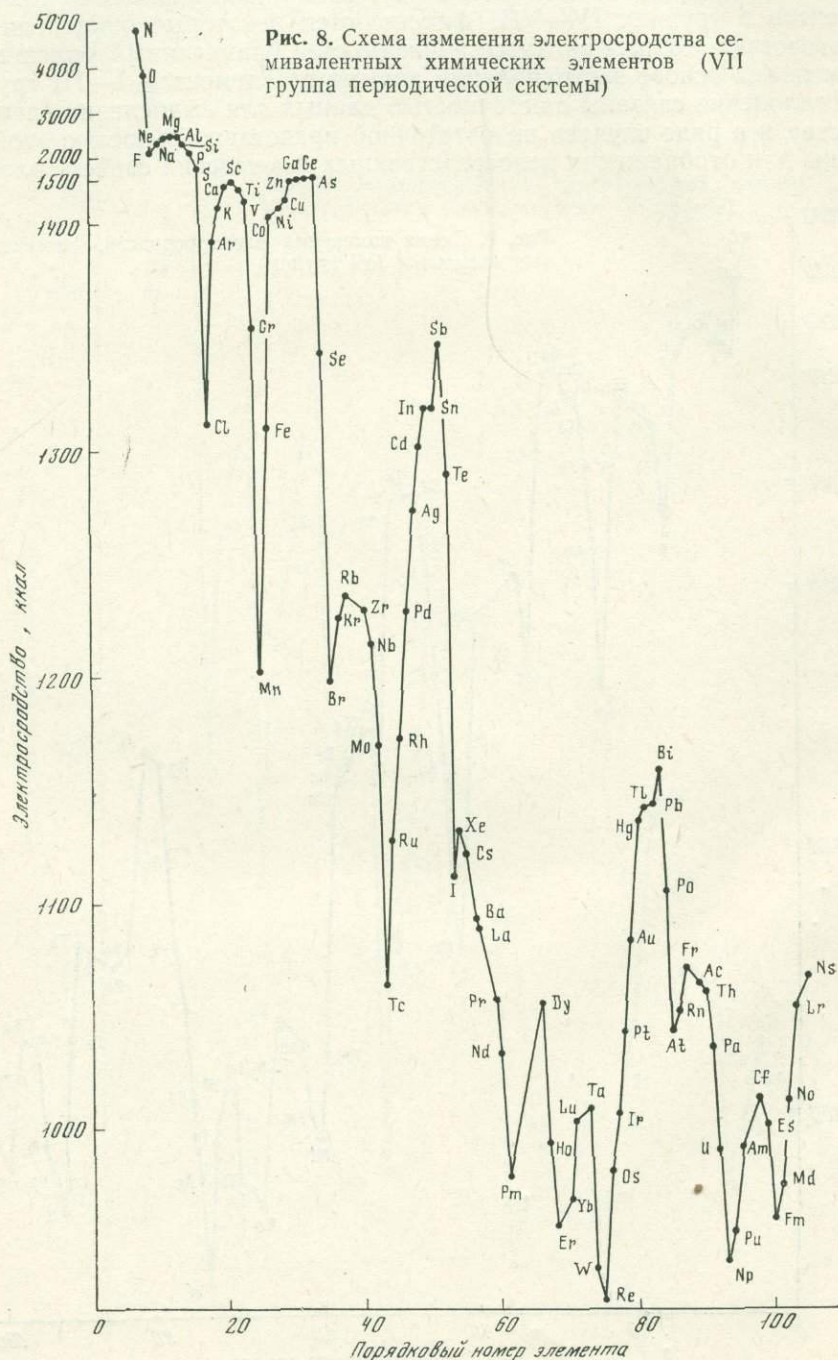


Максимальная позиция меди, серебра и золота принимается в дальнейшем для их трехвалентного состояния.

Наметившиеся закономерности смещения экстремальных позиций на элементы все более высоких порядковых номеров при увеличении номера группы прослеживаются с переходом к группам V—VIII, схемы строения которых представлены на графиках рис. 5—9, составленных по результатам вычисления электросродства элементов применительно к соответствующим валентным состояниям (см. табл. 2). При этом наблюдается полное соответствие всех минимальных позиций элементов, отображаемых графиками (см. рис. 2—9). Для максимальных положений элементов в группах IV—VIII фиксируются некоторые отклонения от теоретических корреляционных зависимостей, намеченных сплошными линиями (на основе экстраполяции данных по элементам I—III групп). Эти отклонения связаны с неточностью данных для вычисления электросродства и в ряде случаев недостаточной представительностью этой величины для отображения непосредственных химических свойств элемен-



тов высокой валентности. Однако эти отклонения несущественны, и в целом в совокупности полученных графиков вырисовывается стройная периодическая система химических элементов, охватывающая все возможные степени их окисления. Она представлена на объединенной диаграмме (рис. 10). На ней выделены рассмотренные выше изовалентные корреляции II типа, охватывающие элементы различных валентных состояний — одновалентные (I группа, см. рис. 2), двухвалентные (II группа, см. рис. 3), трехвалентные (III группа, см. рис. 4) и т. д. (группы IV—VIII, см. рис. 5—9). На диаграмме намечаются корреля-



как условные обозначения выделяемых периодов. По типу соответствующих им экстремальных состояний элементов рассматриваемую совокупность периодов удобно подразделить на три взаимно скоординированные системы: главная система минимальных позиций элементов (периоды $K, L, M, N_1, N_2, N_3, O_1, O_2, O_3, P_1, 1P_1, 2P_1, P_2, P_3, Q_1, 1Q_1, 2Q_1$), дополнительная система минимумов (pL, pM, pN, pO, pP) и система максимальных позиций химических элементов ($pL-M, pM-N_1, N_1-N_2, N_2, pN-O_1, O_1-O_2, O_2, pO-P_1, P_1-1P_1, 1P_1-2P_1, 2P_1-P_2, P_2, pP-Q_1, Q_1-1Q_1, 1Q_1-2Q_1$). Вначале рассмотрим каждую из этих систем, а затем объединенную (комплексную) систему в связи с электронным строением химических элементов.

ГЛАВНАЯ ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ПОЛОЖЕНИЕ В НЕЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Как видно по наборам элементов, входящих в перечисленные выше периоды $H^+ - He^{2+}$ (период K), $Li^+ - Be^{2+} - B^{3+} - C^{4+} - N^{5+} - O^{6+} - F^{7+} - Ne^{8+}$ (период L) и т. д., главная периодическая система минимальных экстремальных состояний по существу является системой Д. И. Менделеева, отличаясь от принятого в настоящее время ее варианта только положением в ней редкоземельных элементов (порядковые номера 58—71) и их «тяжелых аналогов» (порядковые номера 90—103). Ее вариант, наиболее близкий по форме к системе Д. И. Менделеева (с объединением периодов N_1 и N_2 , O_1 и O_2 , P_1 и P_2 , разделенных на диаграмме рис. 10), представлен в табл. 3. Она охватывает в общем наиболее стабильные групповые окислительные состояния элементов, соответствующие глубоким минимумам электросродства.

Наиболее стабильным атомным конфигурациям отвечают оболочки благородных газов ($1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6, 4s^2 4p^6, 5s^2 5p^6$ и $6s^2 6p^6$) и конфигурации, в которых эти оболочки находятся в комбинации с завершенной d -орбиталью: $3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^{10}$ и $5d^6 6s^2 5d^{10}$ и устойчивыми состояниями f -орбиталей, которые комбинируются с ксеноновой и радоновой оболочками: $4f^7 5s^2 5p^6, 4f^{14} 5s^2 5p^6, 5f^7 6s^2 6p^6, 5f^{14} 6s^2 6p^6$. Таким образом, имеем следующий набор стабильных атомных конфигураций, определяющих высшую стабильность окислительных состояний химических элементов и соответствующих минимумам электросродства в групповых (изовалентных) корреляциях (ниже они разбиваются на серии, отвечающие электронным слоям): слой L ($1s^2$), слой M ($2s^2 2p^6$), слой N ($3s^2 3p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}$), слой O ($4s^2 4p^6, 4s^2 4p^6 4d^{10}$), слой P ($5s^2 5p^6, 4f^7 5s^2 5p^6, 4f^{14} 5s^2 5p^6, 5s^2 5p^6 5d^{10}$) и слой Q ($5f^7 6s^2 6p^6, 5f^{14} 6s^2 6p^6$). Каждая из перечисленных стабильных электронных конфигураций находится в основе соответствующего ей периода химических элементов, в табл. 3 они обозначены с использованием условных обозначений указанных выше электронных слоев (K, L, M, N, O, P, Q).

Полная структура каждого элемента в рассматриваемой системе определяется путем сложения его электронной конфигурации с конфигурационной основой соответствующего ему периода, например европий — $6s^2 + 4f^7 5s^2 5p^6 = 4f^7 5s^2 5p^6 6s^2$, гадолиний — $5d^1 6s^2 + 4f^7 5s^2 5p^6 = 4f^7 5s^2 5p^6 5d^1 \cdot 6s^2$ и т. д.

В основе периодичности изменения химических свойств элементов в этой системе лежит эволюция их электронной структуры, выражающаяся в последовательном заполнении электронами электронных слоев — K, L, M, N, O, P, Q , соответствующие периоды первого порядка обозначены в табл. 3 этими буквенными символами, относящимися к электронным слоям. Эти периоды, начиная с N , дополнительно подразделяются на периоды второго и третьего порядков: $N_1, N_2, N_3; O_1, O_2, O_3; P_1, P_2, P_3;$

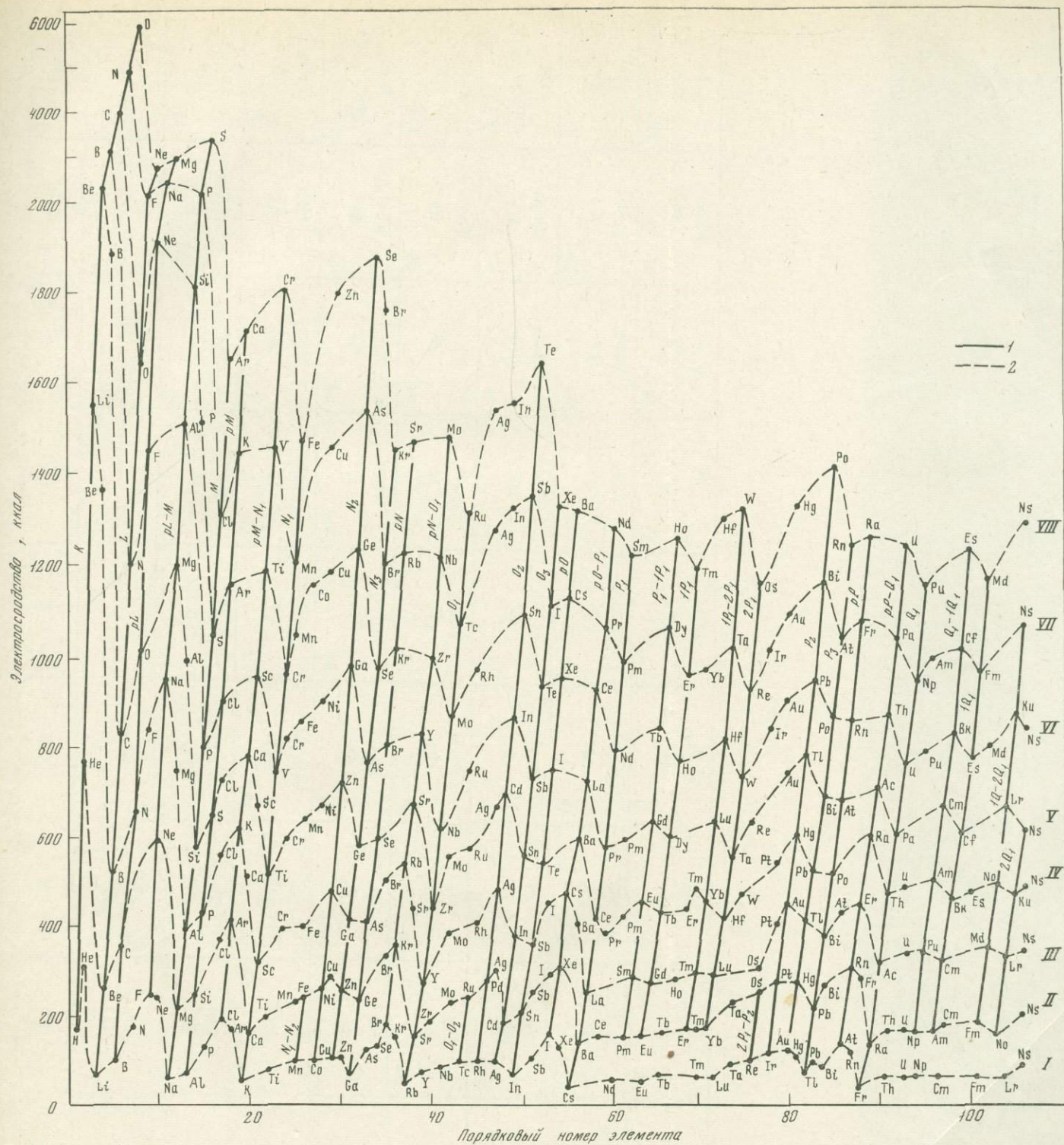


Рис. 10. Общая (комплексная) периодическая система элементов

1 — корреляция I типа свойств элементов вдоль периодов (K, L, M и др.); 2 — изовалентные корреляции II типа по группам (I—VIII) в соответствии с рис. 2—9

Таблица 3

Главная периодическая система элементов

Группа Период	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
<i>K</i>	1 H $1s^1$	2 He $1s^2$						
<i>L</i>	3 Li $2s^1$	4 Be $2s^2$	5 B $2s^2 2p^1$	6 C $2s^2 2p^2$	7 N $2s^2 2p^3$	8 O $2s^2 2p^4$	9 F $2s^2 2p^5$	10 Ne $2s^2 2p^6$
<i>M</i>	11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$	13 Al $3s^2 3p^1$	14 Si $3s^2 3p^2$	15 P $3s^2 3p^3$	16 S $3s^2 3p^4$	17 Cl $3s^2 3p^5$	18 Ar $3s^2 3p^6$
N_{1-2}	19 K $4s^1$	20 Ca $4s^2$	21 Sc $3d^1 4s^2$	22 Ti $3d^2 4s^2$	23 V $3d^3 4s^2$	24 Cr $3d^5 4s^1$	25 Mn $3d^5 4s^2$	26—28 Fe(Co, Ni) $3d^8 4s^2$
N_3	29 Cu $4s^1$	30 Zn $4s^2$	31 Ga $4s^2 4p^1$	32 Ge $4s^2 4p^2$	33 As $4s^2 4p^3$	34 Se $4s^2 4p^4$	35 Br $4s^2 4p^5$	36 Kr $4s^2 4p^6$
O_{1-2}	37 Rb $5s^1$	38 Sr $5s^2$	39 Y $4d^1 5s^2$	40 Zr $4d^2 5s^2$	41 Nb $4d^4 5s^1$	42 Mo $4d^5 5s^1$	43 Tc $4d^5 5s^2$	44—46 Ru(Rh, Pd) $4d^7 5s^1$
O_3	47 Ag $5s^1$	48 Cd $5s^2$	49 In $5s^2 5p^1$	50 Sn $5s^2 5p^2$	51 Sb $5s^2 5p^3$	52 Te $5s^2 5p^4$	53 I $5s^2 5p^5$	54 Xe $5s^2 5p^6$
P_1	55 Cs $6s^1$	56 Ba $6s^2$	57 La $5d^1 6s^2$	58 Ce $4f^2 6s^2$	59 Pr $4f^3 6s^2$	60 Nd $4f^4 6s^2$	61 Pm $4f^5 6s^2$	62 Sm $4f^6 6s^2$

Таблица 3 (окончание)

Группа Период	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$1P_1$		63 Eu $6s^2$	64 Gd $5d^1 6s^2$	65 Tb $4f^2 6s^2$	66 Dy $4f^3 6s^2$	67 Ho $4f^4 6s^2$	68 Er $4f^6 6s^2$	69 Tm $4f^6 6s^2$
$2P_{1-2}$		70 Yb $6s^2$	71 Lu $5d^1 6s^2$	72 Hf $5d^2 6s^2$	73 Ta $5d^3 6s^2$	74 W $5d^4 6s^2$	75 Re $5d^5 6s^2$	76—78 Os(Ir, Pt) $5d^6 6s^2$
P_3	79 Au $6s^1$	80 Hg $6s^2$	81 Tl $6s^2 6p^1$	82 Pb $6s^2 6p^2$	83 Bi $6s^2 6p^3$	84 Po $6s^2 6p^4$	85 At $6s^2 6p^5$	86 Rn $6s^2 6p^6$
Q_1	87 Fr $7s^1$	88 Ra $7s^2$	89 Ac $6d^1 7s^2$	90 Th $6d^2 7s^2$	91 Pa $5f^2 6d^1 7s^2$	92 U $5f^3 6d^1 7s^2$	93 Np $5f^5 7s^2$	94 Pu $5f^6 7s^2$
$1Q_1$		95 Am $7s^2$	96 Cm $6d^1 7s^2$	97 Bk $5f^2 7s^2$	98 Cf $5f^3 7s^2$	99 Es $5f^4 7s^2$	100 Fm $5f^5 7s^2$	101 Md $5f^6 7s^2$
$2Q_1$		102 No $7s^2$	103 Lr $6d^1 7s^2$	104 Ku $6d^2 7s^2$	105 Ns $6d^3 7s^2$	106 Ns $6d^4 7s^2$	107 Ns $6d^5 7s^2$	108 Ns $6d^6 7s^2$

Q_1, Q_2, Q_3 (периоды второго порядка) и $P_1, 1P_1, 2P_1; Q_1, 1Q_1, 2Q_1$ (периоды третьего порядка).

Наиболее контрастна и выдержанна периодичность, обусловленная формированием стабильных электронных конфигураций благородных газов — $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6$ и т. д. В табл. 3 ей отвечают периоды первого порядка, обозначенные символами электронных слоев: K, L, M, N, O, P, Q .

Периоды P_1, Q_1 завершаются конфигурациями электронов $4f^6 6s^2$ (самарий) и $5f^6 7s^2$ (плутоний). Соответствующее восьмивалентное состояние этих элементов не достигается в химических соединениях в обычных условиях.

Периоды $1P_1$ и $1Q_1$ начинаются со второй группы, так как все элементы этих периодов характеризуются заполненной внешней конфигурацией $6s^2$ и $7s^2$ и не встречаются в степени окисления меньше 2. Соответственно периоды $1P_1, 2P_1, 1Q_1$ и $2Q_1$ содержат по семь элементов и начинаются со второй группы, к которой относятся Eu, Yb, Am и No . Эти элементы отличаются от других элементов этих периодов более сильной тенденцией к восстановлению до двухвалентного состояния. Для иттербия и европия это свойство коррелируется с большими величинами атомного (металлического) радиуса, что выделяет их в ряду редкоземельных элементов (радиусы в Å [18]): $La=1,87, Ce=1,83, Pr=1,82, Nd=1,82, Sm=1,81, Eu=2,02, Gd=1,79, Tb=1,77, Dy=1,77, Ho=1,76, Er=1,75, Tm=1,74, Yb=1,93, Lu=1,74$.

По расчетным данным В. П. Рычкова [120, с. 16], европий выделяется в ряду редкоземельных элементов минимальным значением второго потенциала ионизации (эв): $12,2 (Pr) - 13,40 (Nd) - 12,8 (Pm) - 11,15 (Sm) - 10,83 (Eu) - 11,57 (Gd) - 12,02 (Tb) - 13,7 (Dy)$.

Периоды $1P_1$ и $1Q_1$ формируются на основе относительно стабильных электронных конфигураций $4f^7 5s^2 5p^6$ и $5f^7 6s^2 6p^6$, что определяет теоретическую валентность и групповую принадлежность составляющих этих элементов: $Eu - 6s^2$ (валентность 2), $Gd - 5d^1 6s^2$ (валентность 3) и т. д. Переходы к этим периодам $P_1 \rightarrow 1P_1$ и $Q_1 \rightarrow 1Q_1$ характеризуются такой последовательностью изменения электронных конфигураций элементов: $Pm - 4f^5 6s^2 \rightarrow Sm - 4f^6 6s^2$ (завершение P_1) $\rightarrow Eu - 4f^7 6s^2 \rightarrow Gd - 4f^7 5d^1 6s^2$ (начало $1P_1$); $Np - 5f^7 7s^2 \rightarrow Pu - 5f^6 7s^2$ (завершение Q_1) $\rightarrow Am - 5f^7 7s^2 \rightarrow Cm - 5f^7 6d^1 7s^2$ (начало $1Q_1$).

Периоды $1P_1$ и $1Q_1$ также завершаются формированием конфигурации из восьми валентных электронов: $Tm - 4f^{(7+6)} 6s^2$ (валентность 8) и $Md - 5f^{(7+6)} 6s^2$ (валентность 8) с последующим переходом к периодам $2P_1$ и $2Q_1$, которые развиваются на конфигурациях из 14 электронов $4f^{14}$ и $5f^{14}$. Переходы $1P_1 \rightarrow 2P_1$ и $1Q_1 \rightarrow 2Q_1$ характеризуются таким порядком изменения элементарной структуры элементов: $Tm - 4f^{(7+6)} 6s^2$ (завершение $1P_1$) $\rightarrow Yb - 4f^{14} 6s^2 \rightarrow Lu - 4f^{14} 6s^2$ (начало $2P_1$); $Md - 5f^{(7+6)} 7s^2$ (завершение $1Q_1$) $\rightarrow No - 5f^{14} 7s^2 \rightarrow Lr - 5f^{14} 6d^1 7s^2$ (начало $2Q_1$). Конфигурации электронов $4f^7$ и $5f^7$ в периодах $1P_1$ и $1Q_1$ играют такую же роль, как и завершенные орбитали $4f^{14}$ и $5f^{14}$ в периодах $2P_1$ и $2Q_1$. Соответственно в табл. 3 приведены символы электронной структуры, определяющие теоретическую валентность элементов с исключением $4f^7$ (период $1P_1$) и $4f^{14}$ (период $2P_1$), $5f^7$ (период $1Q_1$) и $5f^{14}$ (период $2Q_1$), например: $Eu - 6s^2$ вместо $4f^7 6s^2$, $Gd - 5d^1 6s^2$ вместо $4f^7 5d^1 6s^2$, $Tb - 4f^2 6s^2$ вместо $4f^9 6s^2$ и т. д., $Yb - 6s^2$ вместо $4f^{14} 6s^2$, $Lu - 5d^1 6s^2$ вместо $4f^{14} 5d^1 6s^2$.

Для редкоземельных металлов (№ 57—71) представления об устойчивости электронных конфигураций $4f^7$ и $4f^{14}$ подчеркивались в работе В. М. Мюллера [98], который на этой основе объяснял относительную устойчивость двухвалентного состояния европия и иттербия: «в связи с необычайной устойчивостью $4f^7$ и $4f^{14}$ конфигураций, структуры европия и иттербия отличаются от структур других редкоземельных металлов. Это проявляется также в их валентности — два вместо трех у остальных редкоземельных металлов» [98, с. 340].

С другой стороны, церий, согласно его положению в IV группе (см. табл. 3), отличается от лантана более сильной тенденцией к степени окисления 4. Известны ассоциации окислов и карбонатов трехвалентного лантана La_2O_3 , $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ с окислом четырехвалентного церия CeO_2 . Принадлежность церия к четвертой группе подчеркивалась еще Д. И. Менделеевым, который вообще рассматривал размещение редкоземельных элементов «по группам периодической системы в порядке увеличения атомных весов как единственный путь, находящийся в согласии с законом периодичности» [134, с. 43]. Исходя из этого принципа, редкоземельные элементы размещались в периодической системе Б. Ф. Браунером еще в 1908 г. [134, с. 73]. Им было правильно отражено размещение редких земель в пределах III—VI групп: La, Gd, Lu (III группа); Ce, Tb, Hf (IV группа); Pr, Dy, Ta (V группа); Nd, Ho, W (VI группа), что полностью соответствует системе элементов, представленной в табл. 3. Б. Ф. Браунер впервые подметил общность свойств лантана, гадолиния и лютеция («незыблемость» их трехвалентности в отличие от других редкоземельных элементов [134, с. 91]).

Распределение редкоземельных элементов по группам периодической системы (см. табл. 1) отражает более значительное различие их по химическим и физическим свойствам, чем это принято считать. Особенно существенно отличие элементов II группы (европия и иттербия) от остальных редкоземельных элементов (La, Gd, Lu, Ce и др.). Это должно приниматься во внимание в первую очередь в геохимических исследованиях редких земель. Распространенные представления о том, что «редкоземельные элементы составляют единственную большую группу, которая не подверглась сколько-либо значительному фракционированию в процессе эволюции Земли» [134, с. 205], кажутся малооправданными в приложении к европию, который в сильно восстановительных условиях эффективно фракционируется вследствие перехода в двухвалентное состояние [22]. С другой стороны, оптимальны для отделения церия сильно окислительные условия вследствие его тенденции к переходу в четырехвалентное состояние, проявляющейся более сильно, чем у других редкоземельных элементов. В целом редкоземельные элементы представляют специфическую структурную группу, определяющую близость их свойств: при изменении их порядкового номера наружные электронные оболочки остаются неизменными, а достраивается $4f$ -орбиталь, занимающая внутреннее положение. С этим связано относительно слабое изменение свойств при переходе от одного элемента к другому.

Период Q_1 включает ряд элементов с последовательным повышением их теоретической степени окисления: Fr^+ , Ra^{2+} , Ac^{3+} , Th^{4+} , Pa^{5+} , U^{6+} , что совпадает с реальной степенью их окисления в химических соединениях. Более высокие теоретические валентности элементов этого ряда (Np^{7+} и Pu^{8+}) обычно не реализуются.

Недостатком системы элементов, представленной в табл. 3, является наличие в ней триад химических элементов (одноклеточная позиция так называемых триад: Fe—Co—Ni, Ru—Rh—Pd, Os—Ir—Pt). Это отступление от принципа корреляции I типа, по которому каждый элемент в таблице должен занимать одну клетку, устраняется выделением коротких периодов N_2 , O_2 и P_2 (табл. 4).

Выделение коротких периодов N_2 , O_2 и P_2 обусловлено различием по числу электронов оболочек смежных с ними периодов N_1 и N_3 , O_1 и O_3 , P_1 и P_3 , которое равно 10 электронам, например $3s^23p^6$ (период N_1) и $3s^23p^63d^{10}$ (период N_3), тогда как максимальное число элементов в периоде равно восьми. Этим различием определяется обособление не менее двух элементов в промежуточные (разделительные) периоды N_2 , O_2 и P_2 . В табл. 4 в качестве конфигурационной основы этих периодов принимаются электронные оболочки железа ($3p^63d^64s^2$), рутения ($4p^64d^75s^1$) и осмия ($5p^65d^66s^2$). Эти оболочки не являются наиболее стабильными

Таблица 4

Конфигурационная основа главной периодической системы элементов, занимающих минимальные позиции по электросродству

Период и его основа	Группа							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
<i>K</i>	1 H $1s^1$	2 He $1s^2$						
<i>L</i> $1s^2$ (гелий)	3 Li $2s^1$	4 Be $2s^2$	5 B $2s^2 2p^1$	6 C $2s^2 2p^2$	7 N $2s^2 2p^3$	8 O $2s^2 2p^4$	9 F $2s^2 2p^5$	10 Ne $2s^2 2p^6$
<i>M</i> $2s^2 2p^6$ (неон)	11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$	13 Al $3s^2 3p^1$	14 Si $3s^2 3p^2$	15 P $3s^2 3p^3$	16 S $3s^2 3p^4$	17 Cl $3s^2 3p^5$	18 Ar $3s^2 3p^6$
<i>N₁</i> $3s^2 3p^6$ (аргон)	19 K $4s^1$	20 Ca $4s^2$	21 Sc $3d^1 4s^2$	22 Ti $3d^2 4s^2$	23 V $3d^3 4s^2$	24 Cr $3d^5 4s^1$	25 Mn $3d^5 4s^2$	26 Fe $3d^6 4s^2$
<i>N₂</i> $3p^6 3d^6 4s^2$	27 Co $3d^1$	28 Ni $3d^2$						
<i>N₃</i> $3s^2 3p^6 3d^{10}$	29 Cu $4s^1$	30 Zn $4s^2$	31 Ga $4s^2 4p^1$	32 Ge $4s^2 4p^2$	33 As $4s^2 4p^3$	34 Se $4s^2 4p^4$	35 Br $4s^2 4p^5$	36 Kr $4s^2 4p^6$
<i>O₁</i> $4s^2 4p^6$ (криптон)	37 Rb $5s^1$	38 Sr $5s^2$	39 Y $4d^1 5s^2$	40 Zr $4d^2 5s^2$	41 Nb $4d^4 5s^1$	42 Mo $4d^5 5s^1$	43 Tc $4d^5 5s^2$	44 Ru $4d^6 5s^1$
<i>O₂</i> $4p^6 4d^7 5s^1$	45 Rh $4d^1$	46 Pd $4d^2$						

Таблица 4 (окончание)

Период и его основа	Группа							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
O_3 $4s^2 4p^6 4d^{10}$	47 Ag $5s^1$	48 Cd $5s^2$	49 In $5s^2 5p^1$	50 Sn $5s^2 5p^2$	51 Sb $5s^2 5p^3$	52 Te $5s^2 5p^4$	53 I $5s^2 5p^5$	54 Xe $5s^2 5p^6$
P_1 $5s^2 5p^6$ (ксенон)	55 Cs $6s^1$	56 Ba $6s^2$	57 La $5d^1 6s^2$	58 Ce $4f^2 6s^2$	59 Pr $4f^3 6s^2$	60 Nd $4f^4 6s^2$	61 Pm $4f^5 6s^2$	62 Sm $4f^6 6s^2$
$1P_1$ $4f^7 5s^2 5p^6$		63 Eu $6s^2$	64 Gd $5d^1 6s^2$	65 Tb $4f^2 6s^2$	66 Dy $4f^3 6s^2$	67 Ho $4f^4 6s^2$	68 Er $4f^6 6s^2$	69 Tm $4f^6 6s^2$
$2P_1$ $4f^{14} 5s^2 5p^6$		70 Yb $6s^2$	71 Lu $5d^1 6s^2$	72 Hf $5d^2 6s^2$	73 Ta $5d^3 6s^2$	74 W $5d^4 6s^2$	75 Re $5d^5 6s^2$	76 Os $5d^6 6s^2$
P_2 $5p^6 5d^9 6s^2$	77 Ir $5d^1$	78 Pt $5d^2$						
P_3 $5s^2 5p^6 5d^{10}$	79 Au $6s^1$	80 Hg $6s^2$	81 Tl $6s^2 6p^1$	82 Pb $6s^2 6p^2$	83 Bi $6s^2 6p^3$	84 Po $6s^2 6p^4$	85 At $6s^2 6p^5$	86 Rn $6s^2 6p^6$
Q_1 $6s^2 6p^6$ (радон)	87 Fr $7s^1$	88 Ra $7s^2$	89 Ac $6d^1 7s^2$	90 Th $6d^2 7s^2$	91 Pa $5f^2 6d^1 7s^2$	92 U $5f^3 6d^1 7s^2$	93 Np $5f^5 7s^2$	94 Pu $5f^6 7s^2$
$1Q_1$ $5f^7 6s^2 6p^6$		95 Am $7s^2$	96 Cm $6d^1 7s^2$	97 Bk $5f^2 7s^2$	98 Cf $5f^3 7s^2$	99 Es $5f^4 7s^2$	100 Fm $5f^5 7s^2$	101 Md $5f^6 7s^2$
$2Q_1$ $5f^{14} 6s^2 6p^6$		102 No $7s^2$	103 Lr $6d^1 7s^2$	104 Ku $6d^2 7s^2$	105 Ns $6d^3 7s^2$	106 $6d^4 7s^2$	107 $6d^5 7s^2$	108 $6d^6 7s^2$

в периодах N_1 , O_1 и P_1 ; более стабильны, учитывая спиновые характеристики d -электронов, оболочки марганца ($3p^6 3d^5 4s^2$), технеция ($4p^6 4d^5 5s^2$) и рения ($5p^6 5d^5 6s^2$). На основе этих оболочек возможен иной альтернативный вариант системы с ограничением периодов N_1 и O_1 до семи элементов (K —Mn, Rb—Tc) и периода P_1 до шести элементов (Yb—Re) с соответствующим увеличением коротких периодов до трех элементов: период N_2 —Fe(I), Co(II), Ni(III); период O_2 —Ru(I), Rh(II), Pd(III); период P_2 —Os(I), Ir(II), Pt(III). Вариант, принятый в табл. 4, представляет, таким образом, некоторое отступление от принципа отбора наиболее стабильных конфигураций электронов, лежащих в основе периодов, но он более удобен для последующего вывода системы нестабильных положительных окислительных состояний элементов, отвечающих максимумам электросродства, и обоснования общей системы элементов переменной валентности. Как видно на корреляционных графиках (см. рис. 10) элементы, составляющие короткие периоды, в том числе и H^+ — He^{2+} (период K), не отвечают минимумам электросродства, как элементы всех других периодов в табл. 4. Они занимают положение, близкое к максимумам, представляя как бы вводы в систему табл. 4 элементов из иной системы, отражающей максимальные позиции химических элементов (эта система выводится путем дополнения коротких периодов до восьми). Стабильность групповой валентности элементов коротких периодов невелика, возрастая в их пределах в такой последовательности: $He^{2+} \rightarrow H^+$, $Co^+ \rightarrow Ni^{2+}$, $Rh^+ \rightarrow Pd^{2+}$, $Ir^+ \rightarrow Pt^{2+}$. Стабильность положительной валентности элементов возрастает в последовательности: $Co^+ \rightarrow Ir^+ \rightarrow Rh^+ \rightarrow H^+$ и $He^{2+} \rightarrow Pt^{2+} \rightarrow Pd^{2+} \rightarrow Ni^{2+}$.

С выделением в главной периодической системе (см. рис. 4) коротких периодов достигается полное ее соответствие условию фундаментальной корреляции I типа непосредственных химических свойств элементов в степени их окисления, равной номеру группы. Эта корреляция показана на рис. 11, а. Две другие диаграммы отвечают дополненным системам, которые будут рассматриваться в дальнейшем (координацию всех трех систем представляет диаграмма на рис. 10). Корреляционная зависимость главной системы (см. рис. 11, а) представляет, по видимому, единственный возможный вариант, наиболее полно отражающий периодическую закономерность изменения непосредственных химических свойств элементов групповых степеней окисления. Соответствующая этой корреляционной зависимости главная система элементов (см. табл. 4), полностью отвечает периодическому закону Д. И. Менделеева. Д. И. Менделеев относил церий к четвертой группе и не одобрял уже высказывавшиеся в его время идеи отнесения всех редких земель к одной группе [134], что получило распространение в современных вариантах периодической системы [19]. При таком подходе группы редких земель (и элементов № 90—103) как бы выключаются из общей корреляции химических свойств элементов от заряда ядра их атомов (нарушается условие корреляционной зависимости I типа). Редкие земли действительно характеризуются значительно меньшим диапазоном изменения свойств сравнительно с другими элементами. Однако эти изменения закономерны и хорошо согласуются с размещением их по группам периодической системы (см. табл. 4). Многие закономерности этого ряда подчеркивались еще Б. Ф. Браунером [134]. Так, он отмечал различную тенденцию редких земель к комплексообразованию, которая уменьшается при увеличении порядкового номера элементов в ряду более легких элементов: La—Pr—Nd—Sm (период P_1 , см. табл. 4) и, наоборот, увеличивается в ряду более тяжелых элементов: Gd—Tb—Er (период $1P_1$). На этом основании Б. Ф. Браунер сделал заключение о существовании двух параллельных рядов редких земель, что соответствует разделению их на два периода (см. табл. 4, рис. 11, а). Он отмечал также особое положение церия как «переносчика кислорода» [134, с. 74], отражающее

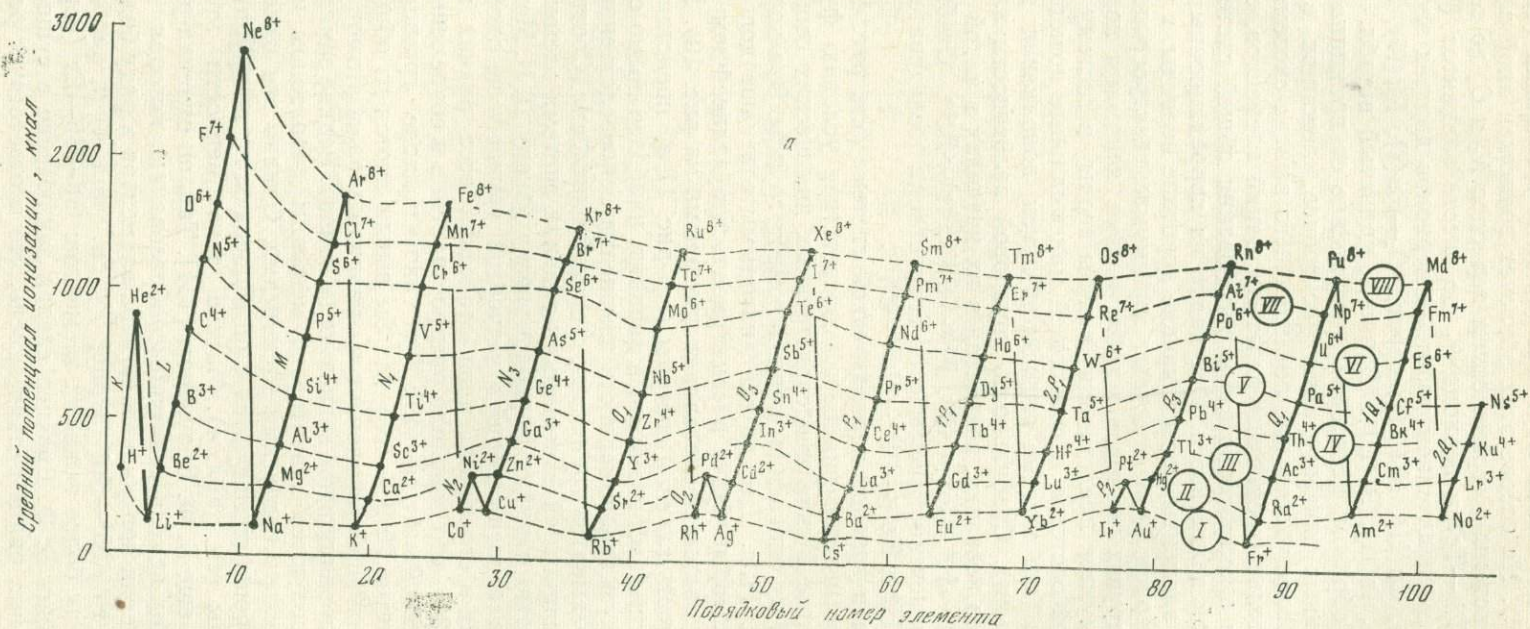


Рис. 11. Сопоставление корреляционных зависимостей I типа средних потенциалов ионизации элементов в периодических системах — главной (а), первой дополнительной (б) и второй дополнительной (в). Пунктирными линиями намечены группы химических элементов (I—VIII)

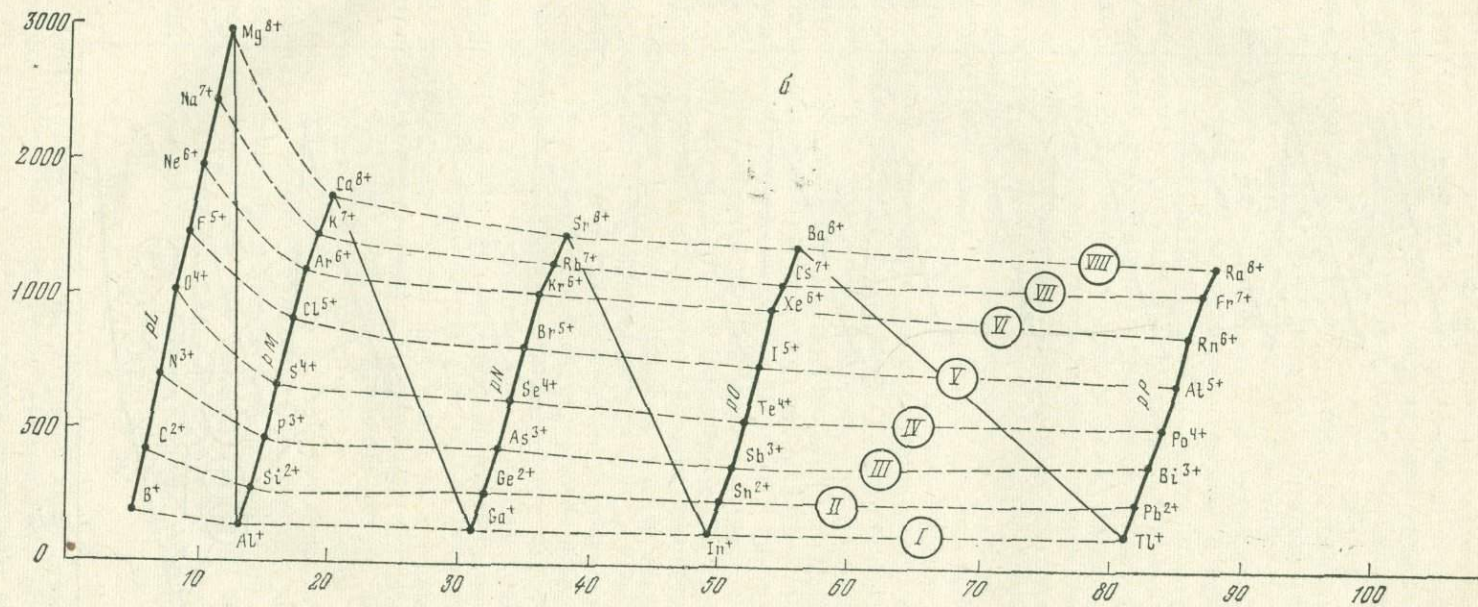


Рис. 11 (продолжение)

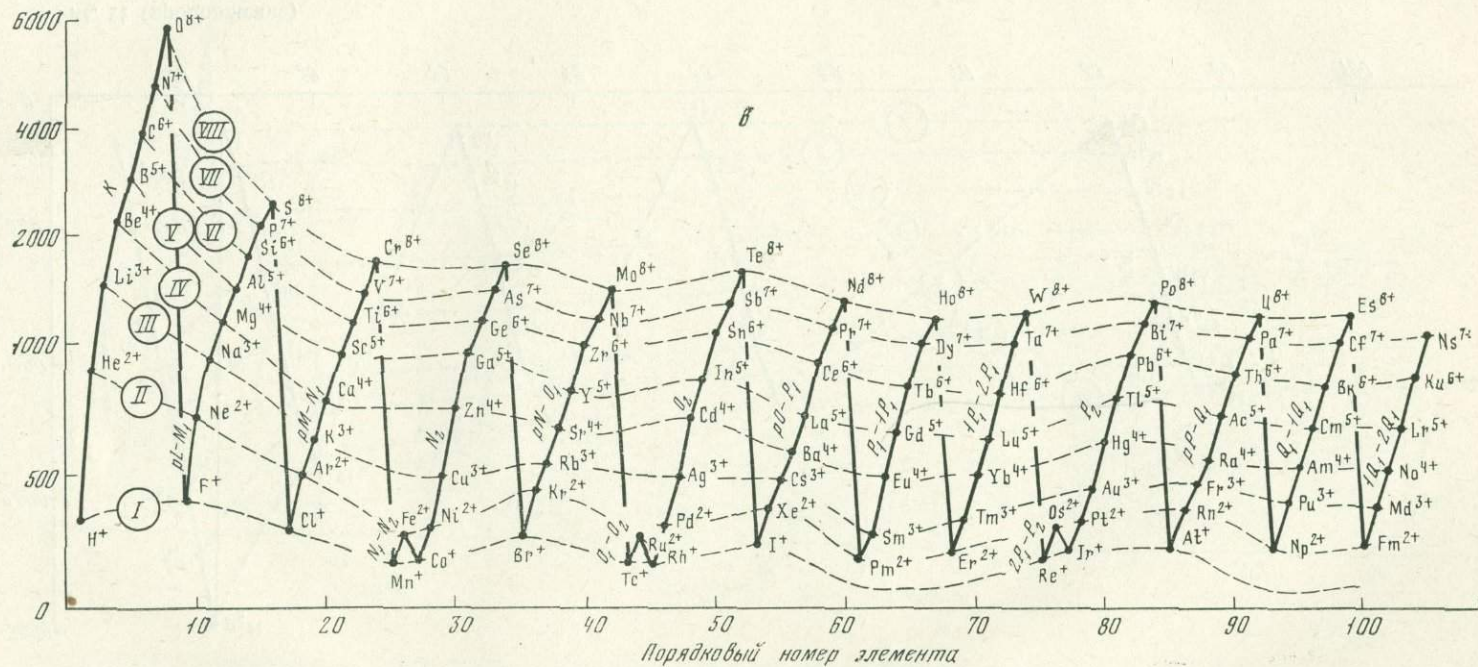


Рис. 11 (окончание)

его более легкую окисляемость по сравнению с лантаном (в соответствии с положением лантана в III, а церия — в IV группах). Б. Ф. Браунер подчеркивал также закономерное изменение состава гидридов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов: $CsH—BaH_2—LaH_3—CeH_4$, которое соответствует положению элементов в периоде P_1 (см. табл. 4). Периодичность изменения свойств редких земель особенно подчеркивал Р. Мейер [134, с. 88]: «группа редких земель образует малую периодическую систему, в которой проявляются все связи основной системы». Подразделение их на два периода (P_1 и $1P_1$) в табл. 4 наиболее существенно отражает различие их химических свойств. Еще в 1905 г. Ж. Урбэн [134] выделил ряд так называемых цериевых редких земель (лантан — самарий, период P_1 , см. табл. 4) на том основании, что оксалаты их не растворялись в K_2SO_4 , как оксалаты всех других редких земель — тербиевых (европий — тербий) и иттриевых (диспрозий — иттербий и иттрий). Правильность взаимного расположения элементов в выделенных периодах P_1 , $1P_1$ и $2P_1$ доказывается четким соответствием свойств редкоземельных элементов по группам. Впервые еще Б. Ф. Браунер в ряду редких земель выделил лантан, гадолиний и лютеций как элементы, особенно соответствующие друг другу по химическим свойствам, поражающие «незыблемостью их трехвалентности» [134, с. 91]. В табл. 4 все они относятся к III группе, противопоставляясь по непосредственным химическим свойствам, с одной стороны, европию и иттербию (II группа), для которых довольно обычно двухвалентное состояние (EuO , YbO), с другой стороны — церию и тербию, которые встречаются в четырехвалентном состоянии (CeO_2 и TbO_2 имеют кристаллическую решетку типа флюорита). Таким образом, химическими свойствами элементов строго обосновывается их размещение по трем группам периодической системы: II (Eu , Yb), III (La , Gd , Lu) и IV (Ce , Tb). Химические соединения, в которых проявляются более высокие групповые валентности редких земель (V—VIII), отображенные на рис. 11 и в табл. 4, пока неизвестны, так же как неизвестно проявление групповых валентностей многих благородных газов, Fe , Np , Pu , Fm , Md . Групповые валентности этих элементов являются теоретическими, определяемыми периодичностью изменения их электронной структуры, периодичностью возникновения в ней орбитали $5d^1$ с последующим переходом электронов на более глубокий $4f$ -уровень (происходит как бы замена $5d$ -орбитали на $4f$ с небольшим энергетическим эффектом), причем отчетливо намечаются стабильные конфигурации $5s^25p^6$, $4f^75s^25p^6$ и $4f^{14}5s^25p^6$, составляющие основу выделяемых периодов (табл. 5). Свойства элементов являются функцией групповой электронной конфигурации, определяющей номер групп: $6s^1$ (I), $6s^2$ (II), $5d^16s^2$ (III), $4f^26s^2$ (IV) и т. д., которая вычисляется путем вычитания из атомной структуры элемента электронной конфигурации, составляющей основу выделяемых периодов $5s^25p^6$ (P_1), $4f^75s^25p^6$ ($1P_1$) и $4f^{14}5s^25p^6$ ($2P_1$), например для европия: $4f^75s^25p^66s^2 - 4f^75s^25p^6 = 6s^2$ (II).

В анализе закономерностей изменения свойств элементов важно принимать во внимание не только групповые электронные конфигурации, но и конфигурационную основу соответствующих периодов, что рассмотрим на примере атомных объемов (см. также [1, 4, 28, 29, 35, 151]).

Атомные объемы элементов, приведенные в табл. 6, вычислены по их атомным (металлическим и ковалентным) радиусам [18, 19] по формуле

$$V_A = \frac{4}{3}\pi R^3.$$

В табл. 6 помещены также данные по энтропии химических элементов, которая в общем прямо коррелируется с атомными объемами элементов. Энтропия относится к элементарным веществам в твердом состоянии. Для тех элементов, которые устойчивы в стандартных условиях

Таблица 5

Периодичность изменения электронной структуры редкоземельных и смежных с ними элементов

Период и его основа	№ пп	Элемент	4f	5s	5p	5d	6s	Групповая конфигурация
P_1 $5s^25p^6$	55	Cs		2	6		1	$6s^1$
	56	Ba		2	6		2	$6s^2$
	57	La		2	6	1	2	$5d^16s^2$
	58	Ce	2	2	6		2	$4f^26s^2$
	59	Pr	3	2	6		2	$4f^36s^2$
	60	Nd	4	2	6		2	$4f^46s^2$
	61	Pm	5	2	6		2	$4f^56s^2$
62	Sm	6	2	6		2	$4f^66s^2$	
$1P_1$ $4f^75s^25p^6$	63	Eu	7	2	6		2	$6s^2$
	64	Gd	7	2	6	1	2	$5d^16s^2$
	65	Tb	9	2	6		2	$4f^36s^2$
	66	Dy	10	2	6		2	$4f^36s^2$
	67	Ho	11	2	6		2	$4f^46s^2$
	68	Er	12	2	6		2	$4f^56s^2$
	69	Tm	13	2	6		2	$4f^66s^2$
$2P_1$ $4f^{14}5s^25p^6$	70	Yb	14	2	6		2	$6s^2$
	71	Lu	14	2	6	1	2	$5d^16s^2$
	72	Hf	14	2	6	2	2	$5d^26s^2$
	73	Ta	14	2	6	3	2	$5d^36s^2$
	74	W	14	2	6	4	2	$5d^46s^2$
	75	Re	14	2	6	5	2	$5d^56s^2$
	76	Os	14	2	6	6	2	$5d^66s^2$

только в газообразном состоянии (He, Ne, Ar, F, Cl и др.), величины стандартной энтропии их метастабильного твердого состояния оценены приблизительно по соответствию с теми элементами, для которых имеются данные по твердому и газообразному состоянию, например для серы S_{298}^0 (газ) = 40,1 кал/град, S_{298}^0 (твердое) = 7,6 кал/град. Приблизительные величины в табл. 6 заключены в скобки.

Корреляция атомных объемов в зависимости от порядковых номеров химических элементов приведена на диаграмме (рис. 12). Подобная корреляция атомных объемов в отношении атомных весов элементов, проводилась еще в прошлом веке Ю. Л. Мейером, который установил на ее основе общую периодичность изменения свойств элементов [35]. На диаграмме (см. рис. 12) отчетливо намечаются периоды элементов, выделяющиеся в табл. 4, включая периоды редкоземельных элементов: Cs—Ba—La—Ce—Pr—Nd—Pm—Sm (период P_1), Eu—Gd—Tb—Dy—Ho—Er—Tm (период $1P_1$) и Yb—Lu—Hf—Ta—W—Re—Os (период $2P_1$). Анализ диаграммы на основе табл. 4 и 5 позволяет проследить закономерности изменения атомных объемов элементов в связи с эволюцией их атомной структуры. По характеру этих корреляционных закономерностей периоды (см. табл. 4) отчетливо подразделяются на два типа: периоды, в основе которых лежат оболочки благородных газов и их комбинации с f -орбиталями (например, $5s^25p^6$, $4f^75s^25p^6$, $4f^{14}5s^25p^6$), и периоды, формирующиеся на завершенных d -орбиталях ($3s^23p^63d^{10}$ и др.). В периодах первого типа ($L, M, N_1, O_1, P_1, 1P_1, 2P_1, Q_1, 1Q_1, 2Q_1$) увеличение порядкового номера элементов сопровождается сильным

Таблица 6

Свойства химических элементов: атомные радиусы (R_A , Å), объемы (V_A) и энтропия (S_{298}^0 , кал/град)

№ пп	Элемент	R_A	V_A	S_{298}^0	№ пп	Элемент	R_A	V_A	S_{298}^0	№ пп	Элемент	R_A	V_A	S_{298}^0
1	H	0,46	0,407	(3,0)	36	Kr	1,98	32,501	(10,8)	71	Lu	1,74	22,057	12,180
2	He	1,22	7,603	(4,0)	37	Rb	2,48	63,864	18,220	72	Hf	1,59	16,830	10,910
3	Li	1,55	15,592	6,950	38	Sr	2,15	41,612	12,500	73	Ta	1,46	13,030	9,920
4	Be	1,13	6,041	2,300	39	Y	1,81	24,828	11,000	74	W	1,40	11,489	8,000
5	B	0,91	3,155	1,403	40	Zr	1,60	17,150	9,290	75	Re	1,37	10,766	8,890
6	C	0,77	1,911	1,372	41	Nb	1,45	12,765	8,730	76	Os	1,35	10,301	7,800
7	N	0,71	1,498	(3,5)	42	Mo	1,39	11,245	6,830	77	Ir	1,35	10,302	8,700
8	O	0,66	1,204	(5,5)	43	Tc	1,36	10,532	8,000	78	Pt	1,38	11,004	9,950
9	F	0,64	1,097	(5,6)	44	Ru	1,34	10,074	6,820	79	Au	1,44	12,502	11,330
10	Ne	1,60	17,150	(7,5)	45	Rh	1,34	10,074	7,530	80	Hg	1,60	17,150	18,170
11	Na	1,89	28,267	12,299	46	Pd	1,37	10,766	9,060	81	Tl	1,71	20,936	15,350
12	Mg	1,60	17,150	7,810	47	Ag	1,44	12,502	10,200	82	Pb	1,75	22,440	15,490
13	Al	1,43	12,244	6,770	48	Cd	1,56	15,895	12,370	83	Bi	1,82	25,242	13,580
14	Si	1,34	10,074	4,500	49	In	1,62	17,801	13,820	84	Po	1,40	11,489	15,000
15	P	1,30	9,199	5,450	50	Sn	1,58	16,515	10,550	85	At	1,40	11,489	(16,0)
16	S	1,04	4,710	7,780	51	Sb	1,61	17,473	10,920	86	Rn	2,20	44,583	(19,0)
17	Cl	0,99	4,063	(8,0)	52	Te	1,37	10,766	11,830	87	Fr	2,80	91,913	22,500
18	Ar	1,92	29,635	(9,2)	53	I	1,33	9,850	(13,0)	88	Ra	2,35	54,338	17,000
19	K	2,31	51,611	15,262	54	Xe	2,18	43,378	(15,0)	89	Ac	2,03	35,026	15,000
20	Ca	1,97	32,011	9,970	55	Cs	2,68	80,595	21,200	90	Th	1,80	24,418	12,760
21	Sc	1,64	18,469	9,000	56	Ba	2,21	45,194	16,000	91	Pa	1,62	17,801	12,400
22	Ti	1,46	13,031	7,330	57	La	1,87	27,380	13,700	92	U	1,53	14,996	12,030
23	V	1,34	10,074	6,790	58	Ce	1,83	25,660	13,800	93	Np	1,50	14,131	(12,2)
24	Cr	1,27	8,576	5,700	59	Pr	1,82	25,242	13,500	94	Pu	1,62	17,801	12,300
25	Mn	1,30	9,199	7,650	60	Nd	1,82	25,242	13,900	95	Am	—	(21,5)	(13,0)
26	Fe	1,26	8,376	5,840	61	Pm	—	(25,0)	(14,0)	96	Cm	—	(18,0)	(10,8)
27	Co	1,25	8,178	7,180	62	Sm	1,81	24,828	15,000	97	Bk	—	(16,5)	(11,2)
28	Ni	1,24	7,983	7,140	63	Eu	2,02	34,511	(15,6)	98	Cf	—	(16,4)	(11,85)
29	Cu	1,28	8,780	7,970	64	Gd	1,79	24,014	(12,8)	99	Es	—	(13,0)	(11,9)
30	Zn	1,33	9,850	9,940	65	Tb	1,77	23,218	(13,3)	100	Fm	—	(12,5)	(12,1)
31	Ga	1,39	11,245	9,820	66	Dy	1,77	23,218	(13,2)	101	Md	—	(17,0)	(12,0)
32	Ge	1,39	11,245	7,430	67	Ho	1,76	22,827	(13,4)	102	No	—	(20,7)	(12,5)
33	As	1,48	13,573	8,400	68	Er	1,75	22,440	(13,8)	103	Lr	—	(17,0)	(10,6)
34	Se	1,17	6,706	10,150	69	Tm	1,74	22,057	(14,3)	104	Ku	—	(15,0)	(10,8)
35	Br	1,14	6,203	(10,5)	70	Yb	1,93	30,101	15,000					

уплотнением структуры, уменьшением атомных объемов элементов: Rb—Sr—Y—Zr—Nb—Mo—Tc (период Q_1); Cs—Ba—La—Ce—Pr—Nd—Pm—Sm (период P_1); Eu—Gd—Tb—Dy—Ho—Er—Tm (период $1P_1$); Yb—Lu—Hf—Ta—W—Re—Os (период $2P_1$) и др. Эти зависимости показывают, что формирование стабильных сочетаний атомных конфигураций благородных газов с f -орбиталями ($4f^75s^25p^6$, $4f^{14}5s^25p^6$ и др.) приводит к резкому уменьшению атомных объемов элементов, определяющих переход к новым периодам Sm→Eu, Tm→Yb и др. Все периоды рассматриваемого типа начинаются с элементов, занимающих экстремальные (максимальные) позиции на кривой атомных объемов (щелочные металлы, европий, иттербий). Этим они принципиально отличаются от периодов второго (N_3 , O_3 , P_3) типа, развивающихся на завершенных d -орбиталях, которые начинаются с минимумов на кривой атомных объемов химических элементов. Эти минимумы приходятся на элементы ко-

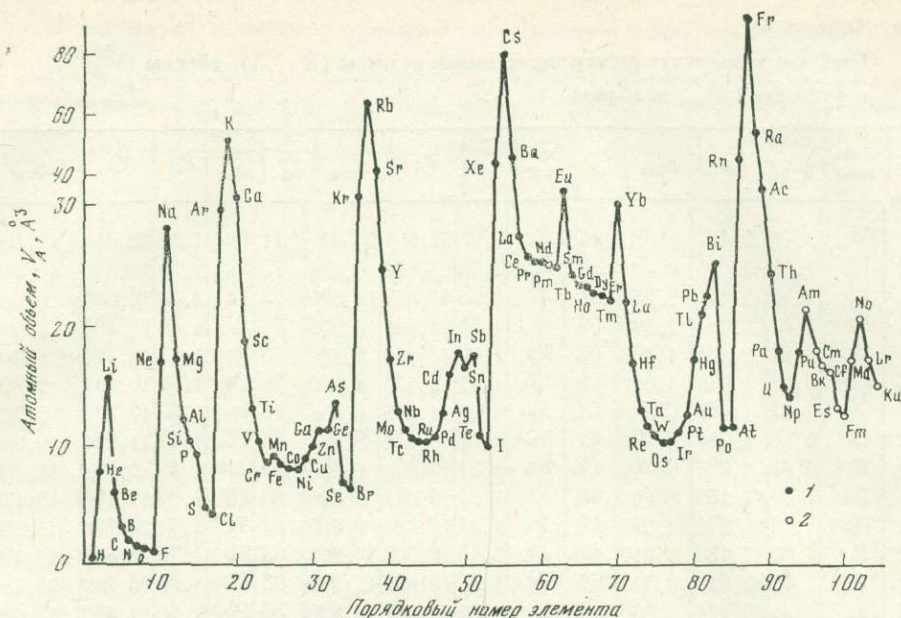


Рис. 12. Периодичность изменения атомных объемов химических элементов
 Здесь и в дальнейшем: 1 — справочные данные [19]; 2 — приблизительно оцененные величины

ротких (переходных) периодов — N_2 , O_2 , P_2 . Переходы $N_1-N_2-N_3$, $O_1-O_2-O_3$ и $2P_1-P_2-P_3$ постепенные, что свидетельствует об отсутствии формирования на их границах таких стабильных электронных конфигураций, которые могли бы обусловить значительные скачки свойств элементов на переходах $N_1-N_2-N_3$ и др. Лежащие в основе периодов N_3 , O_3 , P_3 электронные конфигурации палладиевого типа ($4s^2 4p^6 4d^{10}$ и др.) формируются в коротких периодах (Ni, Pd, Pt) и отвечают очень низкому (минимальному или близкому к нему) атомному объему. С формированием этой оболочки намечается новая тенденция увеличения атомного объема по мере повышения порядкового номера элементов, которая прослеживается до мышьяка ($4s^1-4s^2-4s^2 4p^1-4s^2 4p^2-4s^2 4p^3$), сурьмы, висмута, сменяясь затем обычной тенденцией снижения атомных объемов элементов при увеличении порядкового номера элементов ($4s^2 4p^3-4s^2 4p^4-4s^2 4p^5$). В конце периодов N_3 , O_3 , P_3 формируются атомные структуры, отличающиеся очень низкой плотностью. Таким образом, намечается общая закономерность изменения атомных объемов во втором типе периодов, характеризующаяся наличием двух минимумов и одного максимума на кривой атомных объемов, например (периоды N_2 и N_3): Co—Ni (минимум) — Cu—Zn—Ga—Ge—As (максимум) — Se—Br (минимум) — Kr.

Общий характер корреляционных зависимостей атомных объемов элементов принципиально различен в периодах разного типа, несмотря на сходство элементов по наименованию и строению внешних орбиталей, определяющих групповую принадлежность элементов. Так, в периоде M (I тип) развитие внешней электронной структуры коррелируется с понижением атомного объема элементов: Na ($3s^1$) — Mg ($3s^2$) — Al ($3s^2 3p^1$) — Si ($3s^2 3p^2$) — P ($3s^2 3p^3$) — S ($3s^2 3p^4$) — Cl ($3s^2 3p^5$) и затем скачкообразным увеличением его в связи с формированием структуры благородного газа Ar ($3s^2 3p^6$). В периоде N_3 (II тип) аналогичное развитие внешней электронной структуры сопровождается увеличением атомного объема элементов: Cu ($4s^1$) — Zn ($4s^2$) — Ga ($4s^2 4p^1$) — Ge ($4s^2 4p^2$) — As ($4s^2 4p^3$) и только в конце периода намечается соответствие: Se ($4s^2 4p^4$) — Br ($4s^2 4p^5$) — Kr ($4s^2 4p^6$), связанное с приближением

структуры элементов к структуре благородных газов. Эти принципиально различные корреляционные зависимости для элементов одинакового внешнего электронного строения, естественно, приводят к несоответствию их друг другу, что недостаточно учитывается при выделении подгрупп химических элементов. Так, элементы III группы принято подразделять на следующие подгруппы, основываясь только на сходстве их внешнего электронного строения: В—Al—Ga—In—Tl и Sc—Y—La—Ac. Эти подгруппы объединяют элементы, относящиеся к периодам различного типа, что определяет резкое несоответствие их свойств. Большое подобие проявляют элементы, относящиеся к одинаковому типу периодов, несмотря на различия их внешних электронных конфигураций:

I — элементы, относящиеся к периодам, в основе которых находятся оболочки благородных газов: В ($2s^22p^1$)—Al ($3s^23p^1$)—Sc ($3d^14s^2$)—Y ($4d^15s^2$)—La ($5d^16s^2$)—Ac ($6d^17s^2$);

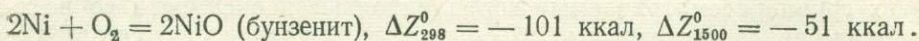
II — элементы, относящиеся к периодам, в основе которых находятся конфигурации палладиевого типа: Ga ($4s^24p^1$)—In ($4s^25p^1$)—Tl ($6s^26p^1$).

Аналогично при таком подходе в IV группе выделяются подгруппы: С ($2s^22p^2$)—Si ($3s^23p^2$)—Ti ($3d^24s^2$)—Zr ($4d^25s^2$)—Hf ($5d^26s^2$)—Th ($6d^27s^2$); Ge ($4s^24p^2$)—Sn ($5s^25p^2$)—Pb ($6s^26p^2$). Это влияние типов периодов, в которых находятся химические элементы, ослабевает при увеличении номера группы, так что для групп V—VIII соответствие элементов, определяется сходством их внешних электронных конфигураций независимо от того, к какому типу периодов они относятся. В пределах этих групп рассматриваемые корреляционные зависимости во всех периодах одинаковы: атомные объемы элементов уменьшаются при увеличении их порядковых номеров. Они не изменяются при изменении числа и наименования орбиталей, определяющих групповую принадлежность химических элементов, например в периоде P_1 : Cs ($6s^1$)—Ba ($6s^2$)—La ($5d^16s^2$)—Ce ($4f^26s^2$)—Pr ($4f^36s^2$)—Nd ($4f^46s^2$)—Pm ($4f^66s^2$)—Sm ($4f^66s^2$).

Периоды, к которым относятся редкоземельные элементы (P_1 , $1P_1$ и $2P_1$), в общей системе элементов (см. табл. 4) аналогичны периодам Q_1 , $1Q_1$ и $2Q_1$. Атомные объемы составляющих их элементов изменяются также закономерно (см. рис. 12), хотя данные по ним более приближительны.

Редкоземельные элементы характеризуются в целом специфической электронной структурой, которая является аномальной, обусловленной переходом $5d$ -электронов на более глубокий $4f$ -уровень [98], так что теоретическая (идеальная) структура не сохраняется, например у церия: $4f^15s^25p^65d^16s^2$ (идеальная структура) \rightarrow $4f^25s^25p^66s^2$ (реальная структура). Наиболее стабильная степень окисления всех редкоземельных элементов равна трем: Ce ($4f^25s^25p^66s^2$) \rightarrow Ce^{3+} ($4f^15s^25p^6$). В этом окислительном состоянии редкоземельные элементы сходны друг с другом и в геохимических процессах образуют устойчивый парагенезис, подвергаясь относительно слабому фракционированию в природных процессах. Чтобы подчеркнуть их геохимическое сходство с лантаном (элементом, особенно стабильным в трехвалентном состоянии), они были названы В. Гольдшмидтом лантаноидами. Этот термин в настоящей работе сохраняется в приложении только к трехвалентным редкоземельным элементам, которые будут рассматриваться в дальнейшем совместно с другими элементами III группы периодической системы. Двухвалентный европий или четырехвалентный церий уже не являются аналогами лантана, и отнесение их к лантаноидам было бы неоправданным. В этом разделе, посвященном общему рассмотрению периодической системы, важно подчеркнуть различие редких земель, обусловленное их неодинаковой групповой принадлежностью. Европий, в частности, в своей групповой валентности является аналогом больше щелочноземельных металлов, чем лантана. Эта его специфика геохимически проявляется в так

называемой аномалии распространенности европия, которая устанавливается в магматических дифференцированных горных породах, сформировавшихся в сильно восстановительных условиях, способствующих переходу европия в двухвалентное состояние [22]. Поэтому аномалия распространенности европия должна рассматриваться в связи с окислительно-восстановительным режимом магматизма. Данные различных авторов [144, 149, 168 и др.] по вулканическим породам приведены на диаграмме температура (T) — относительный химический потенциал кислорода ($\mu_{O_2}^p$) (рис. 13). Относительный химический потенциал кислорода [74] — это величина, измеряемая относительно стандартного потенциала ($\mu_{O_2}^0$), соответствующего $P_{O_2} = 1$ атм: $\mu_{O_2}^p = RT \ln P_{O_2} = \mu_{O_2} - \mu_{O_2}^0$. На диаграмму нанесены также буферные равновесия: магнетит — гематит, никель — бунзенит (NiO), кварц — магнетит — фаялит, магнетит — железо, магнетит — вюстит (FeO), вюстит — железо, кварц — фаялит — железо, перечисленные в последовательности нарастания восстановительного режима минералообразования. Пунктиром на диаграмме проведены расчетные линии [83], отвечающие соотношению термодинамических давлений (фугитивностей) H_2O и H_2 во флюидах, сопровождающих вулканические процессы. Как видно на схеме, игнимбриты, липариты, дациты, трахиты, трахибазальты по окислительно-восстановительному режиму петрогенезиса соответствуют бунзенитовому окислительно-восстановительному буферу:



Приращениями свободной энергии этих реакций определяются величины относительно химического потенциала кислорода (см. рис. 13), отвечающего равновесию никеля с бунзенитом при соответствующей температуре:

$$\mu_{O_2}^p = \Delta Z_T^0 = RT \ln P_{O_2}.$$

Базальты, как видно на схеме, отвечают несколько более восстановительным условиям, занимая положение, промежуточное между буферами бунзенитовым и кварц-фаялитовым:

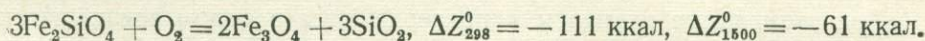


Диаграмма характеризует базальтоидный магматизм на Земле в среднем. Отклонения в область более окислительных условий характерны для базальтов, входящих в ассоциацию с андезитами (базальты — андезитобазальты, андезиты, дациты, липариты), свойственных позднегеосинклинальным и орогеническим стадиям развития складчатых поясов. В них прослеживается раннее выделение магнетита, и по окислительно-восстановительным условиям образования они, как и ассоциирующие с ними дациты, липариты, андезиты, андезитобазальты, отвечают примерно бунзенитовому окислительно-восстановительному буферу (см. рис. 13). Уклон в сторону более восстановительных условий характерен для толеитовых базальтов срединно-океанических хребтов и трапповых формаций, которые дифференцируются по схеме магнезиальные толеитовые базальты — ферробазальты — исландиты. Они отличаются от базальтов андезитовых формаций более высоким отношением $FeO : Fe_2O_3$, и даже железистые их разновидности не содержат магнетит (железо полностью входит в состав железо-магнезиальных минералов). Условия их кристаллизации приблизительно соответствуют магнетит — фаялитовому буферу (см. рис. 13). Еще более восстановительные условия базальтоидного магматизма фиксируются в трапповых формациях проявлением крайне редких пород, содержащих самородное железо, троилит, когенит [8]. Окисное железо в составе этих пород обычным химическим

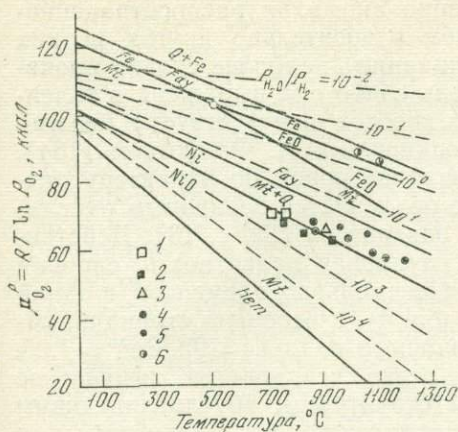


Рис. 13. Схема $\mu_{O_2}^P - T$, отражающая окислительно-восстановительный режим формирования вулканических пород

1 — игнимбриты, липаритовые и дацитовые пемзы; 2 — липариты и дациты; 3 — трахиты; 4 — трахибазальты; 5 — толеитовые базальты и габбро-долериты; 6 — базальты, содержащие самородное железо, в том числе лунные. Символы фаз: Fe — железо, Ni — никель, FeO — вюстит, NiO — бунзенит, Mt — магнетит, Hem — гематит, Fay — фаялит; P_{H_2O}/P_{H_2} — отношение термодинамических давлений H_2O и H_2 во флюидах [83]; по оси ординат — отрицательные значения химического потенциала кислорода

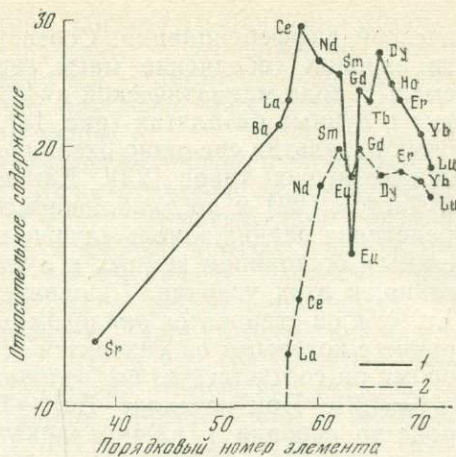
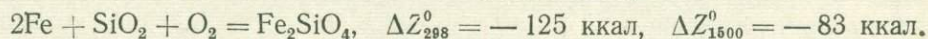


Рис. 14. Распространенность редкоземельных элементов, стронция и бария в лунных базальтах (1) и в базальтах срединно-океанических хребтов (2). По оси ординат — относительное содержание (отношение содержания элементов в породе к содержанию их в хондритах)

анализом не устанавливается. По окислительно-восстановительному режиму образования они приблизительно отвечают железо-фаялитово-му окислительно-восстановительному буферу (см. рис. 13):



Появлением подобных пород в формациях земной коры фиксируются наиболее непосредственные связи магматизма с глубинными мантийными областями, характеризующимися сильно восстановительными условиями [90—92]. Условия железо-фаялитового буфера примерно отвечают также лунному петрогенезису. Лунные базальты аналогичны пижонитовым (толеитовым) базальтам срединно-океанических хребтов, характеризуюсь аналогичным трендом дифференциации (с интенсивным накоплением в магмах железа, титана, ванадия), но они отличаются значительно более восстановительным режимом образования, относясь к фации самородного железа (см. рис. 13). Соответственно в составе лунных пород железо находится только в закисной форме в составе силикатов, титанатов, в виде металлической фазы и в соединениях с серой (троилит FeS), фосфором (Fe_3P), углеродом (Fe_3C).

Следовательно, по окислительно-восстановительным условиям образования намечаются как бы три типа базальтоидов:

I — магнетитсодержащие базальты и андезитовые базальты (бунзенитовый буфер);

II — базальты и ферробазальты (магнетит-фаялитовый буфер);

III — железосодержащие базальты (железо-фаялитовый буфер).

Они перечислены в порядке последовательного нарастания восстановительного режима: $I < II < III$. В этой последовательности увеличивается степень восстановленности всех химических элементов, входящих в состав базальтовых магм, и создаются все более благоприятные условия для отделения европия от других редких земель в процессах магма-

тической дифференциации. Соответственно аномалия распространенности европия (обеднение магм европием относительно других редких земель в ходе магматической дифференциации) наиболее сильно проявлена в лунных базальтах (рис. 14), очень слабо она выражена в толеитовых базальтах срединно-океанических хребтов и отсутствует в базальтоидах других типов [22]. Как подчеркивалось И. Филлтоном [184], П. Гастом [22] и др., наблюдаемое различие пород по характеру распределения редких земель «лучше всего объясняется различным окислительным состоянием земных и лунных базальтов» [22, с. 18]. Действительно, в этих условиях проявляется групповая валентность европия (Eu^{2+}), и он становится аналогом щелочноземельных элементов, в одной группе с которыми он находится (см. табл. 4), и особенно стронция, которому он соответствует по величине ионного радиуса [19]: $\text{Eu}^{2+}=1,25$, $\text{Sr}^{2+}=1,21$. При переходе $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ резко усиливается химическое сродство европия к алюмосиликатным структурам, обуславливающим

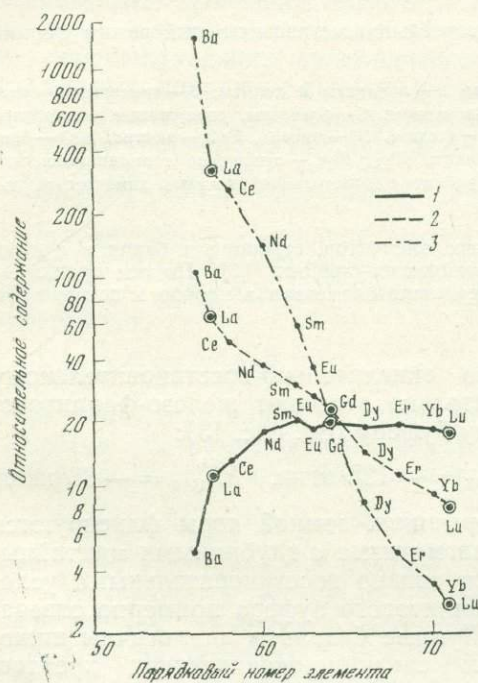


Рис. 15. Соотношение распространенности лантана, гадолиния и лютеция в толеитовых базальтах срединно-океанических хребтов (1), в щелочных базальтах Гавайских островов (2) и в лейцитовых щелочных базальтах (3). По оси ординат — относительное содержание элементов (в соответствии с рис. 14), по данным [22]

накопление его совместно со стронцием в составе плагиоклаза, в котором они замещают кальций, или в составе магматических расплавов с высоким содержанием нормативного плагиоклаза. Отделение плагиоклазовых фаз приводит к обеднению остаточных расплавов европием относительно других редкоземельных элементов.

Из других редкоземельных элементов иттербий, находящийся с европием в одной группе (см. рис. 4), также относительно легко переходит в свое групповое двухвалентное состояние, становясь аналогом магния, которому близок по величине ионного радиуса [19]: $\text{Yb}^{2+}=0,95$ (0,85), $\text{Mg}^{2+}=0,80$. В отличие от европия переход иттербия в двухвалентное состояние $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ вследствие его менее основных свойств и небольшого ионного радиуса не сопровождается усилением химического сродства к алюмосиликатным структурам. В результате отношение его к фракционированию плагиоклаза существенно не изменяется.

Аналогичные соотношения основности прослеживаются у элементов III группы (La, Gd, Lu). Основность их понижается в перечисленном порядке с одновременным уменьшением радиусов ионов трехвалентного состояния [19]: $\text{La}^{3+}=1,13$, $\text{Gd}^{3+}=1,02$, $\text{Lu}^{3+}=0,94$. Основность гадолиния является примерно средней между основностью лантана и лютеция (близка к средней основности всех редкоземельных элементов в трехвалентном состоянии). Поэтому содержание этого элемента (относительно других редкоземельных элементов) наименее подвержено изменениям в зависимости от основности однотипных пород (рис. 15). Оно почти не меняется с переходом от толеитовых к щелоч-

ным базальтам, тогда как содержание лантана (и близких к нему элементов) при этом значительно возрастает, а содержание лютеция (и родственных элементов) — понижается. Поэтому отношение содержания лантана к лютецию является наиболее эффективным прямым показателем щелочности однотипных пород.

В общем фракционирование редкоземельных элементов в природных процессах чрезвычайно затруднено. Даже отделение европия, который наиболее отличается по свойствам от других редкоземельных элементов (см. рис. 12), происходит в особых восстановительных условиях, сильно отличающихся от режима обычного петрогенезиса. Широкий размах свойств этих элементов в периодах P_1 , $1P_1$ и $2P_1$ не проявляется. Этим они отличаются от всех других элементов. Даже тяжелые аналоги редкоземельных элементов в периодах Q_1 , $1Q_1$ и $2Q_1$ (№ 90—103) обнаруживают значительно большее разнообразие химических свойств, и их групповые валентные состояния широко представлены в химических соединениях: II (Am, No), III (Ac, Cm, Lr), IV (Th, Bk, Ku), V (Pa, Cf, Ns), VI (U, Es). В каждой группе элементы перечислены в порядке уменьшения их основности.

Групповая принадлежность сведенных в периодическую систему (см. табл. 4) элементов определяется, как отмечалось, их электронным строением. Это дополнительно характеризуется данными табл. 7, в которой приведены разделение электронов на электроны устойчивых конфигураций, лежащих в основе выделяемых периодов, и валентные электроны, определяющие теоретическую валентность элементов, соответствующую номерам их групп. В табл. 7 помещены также данные по потенциалам ионизации элементов [18, 32], которые измеряются энергией отрыва электронов от атомов в газообразном состоянии: первого (первый потенциал ионизации), второго (второй потенциал ионизации), третьего (третий потенциал ионизации) и т. д. Величинами и соотношениями потенциалов ионизации определяется положительная валентность элемента, соответствующая номеру группы в табл. 4. У металлов с переходом от заряда групповой валентности к более высокому резко возрастает (испытывает скачки) энергия ионизации (в ккал): у одновалентных металлов с переходом от первого ко второму потенциалу ионизации — (литий: 124, 1744), у двухвалентных металлов — от второго к третьему (бериллий: 215, 420, 3548), у трехвалентных — от третьего к четвертому (алюминий: 138, 434, 656, 2766), у четырехвалентных — от четвертого к пятому (углерод: 260, 562, 1104; 1487, 9040), у пятивалентных — от пятого к шестому (азот: 335, 683, 1094, 1786, 2257, 12728) и т. д. (рис. 16).

Характер изменения потенциалов ионизации наглядно характеризует принадлежность химических элементов к той или иной группе периодической системы. У ряда элементов отчетливо выражены два скачка потенциалов ионизации. Примером может служить таллий, у которого потенциалы ионизации испытывают один скачок на переходе III→IV (он отвечает положению таллия в III группе периодической системы, см. табл. 4) и другой, более крупный скачок I→II, который не находит объяснения в рамках периодической системы (см. табл. 4). Два скачка потенциалов ионизации прослеживаются у свинца (II→III, IV→V), у висмута (III→IV, V→VI) и у многих других элементов. Сопоставление этих данных с электронной структурой элементов показывает, что эта особенность характерна для элементов с внешней p -орбиталью: таллий $6s^26p^1$, свинец $6s^26p^2$, висмут $6s^26p^3$, индий $5s^25p^1$, олово $5s^25p^2$ и др. Теоретическая валентность этих элементов может определяться или по сумме электронов на двух орбиталях (Tl^{3+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{4+} и др.), что характеризует положение этих элементов в табл. 4, или по числу электронов на внешней p -орбитали (Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} и т. д.), что определяет дополнительные позиции элементов в периодической системе.

Таблица 7

Потенциалы ионизации (I-a) и электросродство (I-б) элементов (в ккал) и разделение их электронов (общее число N) на электроны стабильных конфигураций (n) и электроны (n^+), определяющие групповую принадлежность

Период по табл. 4	Элемент	Число электронов			Потенциал ионизации, ккал								
		N	n	n^+	I		II	III	IV	V	VI	VII	VIII
					I-a	I-б							
K	H	1	—	1 (1s)	314	165	—	—	—	—	—	—	—
	He	2	—	2 (2s)	544	266	1254	—	—	—	—	—	—
L	Li	3	2	1 (2s)	124	68	1744	2823	—	—	—	—	—
	Be	4	2	2 (2s)	215	105	420	3548	5020	—	—	—	—
	B	5	2	3 (2s2p)	191	99	580	874	5980	7844	—	—	—
	C	6	2	4 (2s2p)	260	143	562	1104	1487	9040	11296	—	—
	N	7	2	5 (2s2p)	335	170	683	1094	1786	2257	12728	15378	—
	O	8	2	6 (2s2p)	314	174	811	1267	1785	2626	3184	17045	(20088)
	F	9	2	7 (2s2p)	402	241	807	1445	2012	2634	3623	4269	(21992)
	Ne	10	2	8 (2s2p)	497	237	947	1464	2241	2915	3641	4778	(5901)
M	Na	11	10	1 (3s)	118	63	1090	1656	2280	3159	3976	4807	(6100)
	Mg	12	10	2 (3s)	176	85	347	1803	2521	3228	4308	5196	(6176)
	Al	13	10	3 (3s3p)	138	71	434	656	2766	3574	4391	5576	(6580)
	Si	14	10	4 (3s3p)	188	109	377	772	1041	3845	4730	5682	(7005)
	P	15	10	5 (3s3p)	243	130	453	696	1184	1499	5083	6072	(7146)
	S	16	10	6 (3s3p)	239	143	540	802	1090	1672	2029	6480	(13644)
	Cl	17	10	7 (3s3p)	300	191	549	920	1229	1564	2228	2500	(7500)
	Ar	18	10	8 (3s3p)	363	170	636	943	1361	1706	2098	2836	(3459)

N_1	K	19	18	1 (4)	100	53	734	1058	1384	1868	2283	2698	(3580)
	Ca	20	18	2 (4)	141	53	274	1199	1568	1914	2491	2929	(3344)
	Sc	21	18	3 (3d4s)	151	73	297	571	1706	2099	2537	3182	(3675)
	Ti	22	18	4 (3d4s)	158	83	313	649	997	2302	2744	3252	(3825)
	V	23	18	5 (3d4s)	155	85	327	685	1107	1504	2973	3482	(4087)
	Cr	24	18	6 (3d4s)	156	87	380	715	(1176)	1683	(1719)	3715	(4600)
	Mn	25	18	7 (3d4s)	171	99	361	777	(1222)	(1753)	(2006)	(2200)	(4500)
	Fe	26	18	8 (3d4s)	182	103	373	707	(1291)	(1822)	2375	(2500)	(2600)
N_2	Co	27	25	1 (3d)	181	102	393	772	(1222)	(1891)	(2514)	3067	(3664)
	Ni	28	26	2 (3d)	176	103	419	834	(1291)	(1822)	(2606)	(3000)	(3400)
N_3	Cu	29	28	1 (4s)	178	103	468	853	(1337)	(1868)	(2444)	(3100)	(3700)
	Zn	30	28	2 (4s)	216	104	414	899	(1430)	(1891)	(2537)	(3200)	(3900)
	Ga	31	28	3 (4s4p)	138	73	473	708	1480	(2098)	(2629)	(3100)	(3919)
	Ge	32	28	4 (4s4p)	182	107	367	789	1054	2154	(2860)	(3200)	(4029)
	As	33	28	5 (4s4p)	226	125	431	653	1155	1450	2940	(4000)	(3966)
	Se	34	28	6 (4s4p)	225	136	496	738	989	1575	1893	3574	(5599)
	Br	35	28	7 (4s4p)	273	175	498	828	1091	1377	2043	2375	(5675)
	Kr	36	28	8 (4s4p)	323	156	566	851	1199	1476	1799	2537	(3067)
O_1	Rb	37	36	1 (5s)	96	51	636	922	1199	1614	1937	2283	(3184)
	Sr	38	36	2 (5s)	131	53	254	1015	1338	(1637)	(2075)	(2421)	(2950)
	Y	39	36	3 (4d5s)	147	77	282	473	(1430)	(1845)	(2075)	(2537)	(3157)
	Zr	40	36	4 (4d5s)	158	84	298	572	783	1898	2292	2675	(3164)
	Nb	41	36	5 (ds)	159	87	320	648	883	1153	2546	2860	(3431)

Таблица 7 (продолжение)

48

Период по табл. 4	Элемент	Число электронов			Потенциал ионизации, ккал								
		N	n	n ⁺	I		II	III	IV	V	VI	VII	VIII
					I-a	I-b							
Q ₁	Mo	42	36	6 (ds)	164	95	362	683	1070	1411	1545	3021	(3624)
	Tc	43	36	7 (4d5s)	167	99	343	736	(992)	(1361)	(1753)	(2168)	(3688)
	Ru	44	36	8 (4d5s)	170	101	383	699	(1084)	(1453)	(1868)	(2306)	(2637)
O ₂	Rh	45	44	1 (4d)	172	102	367	756	(1064)	(1545)	(1960)	(2421)	(2798)
	Pd	46	44	2 (4d)	192	108	448	(761)	(1130)	(1522)	(2075)	(2560)	(2992)
O ₃	Ag	47	46	1 (5s)	175	102	495	853	(1199)	(1591)	(2029)	(2652)	(3398)
	Cd	48	46	2 (5s)	207	100	369	1015	(1268)	(1637)	(2122)	(2606)	(3383)
	In	49	46	3 (5s5p)	133	75	435	646	1338	(1776)	(2214)	(2744)	(3222)
	Sn	50	46	4 (5s5p)	169	97	337	708	1061	2052	(2218)	(2755)	(3345)
	Sb	51	46	5 (5s5p)	199	110	397	577	1083	1471	2744	(3044)	(3608)
	Te	52	46	6 (5s5p)	208	127	434	715	876	1522	1914	3436	(4095)
	I	53	46	7 (5s5p)	241	156	438	761	(968)	(1402)	(1932)	(2126)	(4836)
P ₁	Xe	54	46	8 (5s5p)	280	135	489	740	(1038)	(1314)	(1942)	(2276)	(2682)
	Cs	55	54	1 (6s)	90	47	579	798	(1038)	(1361)	(1637)	(2398)	(2964)
	Ba	56	54	2 (6s)	134	61	231	922	(1199)	(1384)	(1776)	(2075)	(2900)
	La	57	54	3 (5d6s)	129	71	255	450	(1220)	(1614)	(1937)	(2075)	(3025)
	Ce	58	54	4 (4f6s)	126	68	250	458	906	(1720)	(2105)	(2565)	(3110)
	Pr	59	54	5 (4f6s)	125	69	243	434	782	1342	2052	2477	2779
	Nd	60	54	6 (4f6s)	127	65	247	477	753	1268	1898	2523	2975
	Pm	61	54	7 (4f6s)	128	65	251	525	849	1250	1831	(2089)	(3106)
1P ₁	Sm	62	54	8 (4f6s)	130	63	255	(534)	934	1344	1808	2468	(2354)
	Eu	63	61	2 (6s)	131	62	259	(543)	932	1446	1902	2440	3044
	Gd	64	61	3 (5d6s)	142	78	279	(483)	892	1379	1995	2504	2998
	Tb	65	61	4 (4f6s)	135	73	266	474	888	1349	1951	2456	3014
	Dy	66	61	5 (4f6s)	137	70	269	(540)	848	1252	1906	2509	3090
	Ho	67	61	6 (4f6s)	139	71	272	512	837	1137	1730	2398	3090
	Er	68	61	7 (4f6s)	141	73	275	532	868	1156	1517	2281	2986
	Tm	69	61	8 (4f6s)	142	71	278	549	1011	1144	1559	2071	2871
2P ₁	Yb	70	68	2 (6s)	144	68	281	(503)	(968)	1188	1619	2154	2726
	Lu	71	68	3 (5d6s)	125	67	320	(493)	(980)	(1295)	(1690)	(2185)	(2780)
	Hf	72	68	4 (5d6s)	127	71	344	(483)	(774)	(1302)	(1865)	(2550)	(3000)
	Ta	73	68	5 (5d6s)	178	98	374	(507)	(761)	(1035)	(1945)	(2340)	(3000)
	W	74	68	6 (5d6s)	184	106	408	(554)	(807)	(1107)	(1407)	(2180)	(4000)
	Re	75	68	7 (5d6s)	181	107	383	(600)	(876)	(1176)	(1499)	(1822)	(3150)
	Os	76	68	8 (5d6s)	201	117	392	(576)	(922)	(1245)	(1568)	(2052)	(2402)
P ₂	Ir	77	75	1 (5d)	212	128	392	(623)	899	1314	1660	(2029)	(2507)
	Pt	78	76	2 (5d)	207	128	428	(669)	946	1268	1730	(2122)	(2509)
P ₃	Au	79	78	1 (6s)	213	130	473	(738)	1015	1338	1683	(2214)	(2850)
	Hg	80	78	2 (6s)	241	118	432	789	1061	1407	1776	(2379)	(2635)
	Tl	81	78	3 (6s6p)	141	80	471	687	1153	1476	1868	(2260)	(2623)
	Pb	82	78	4 (6s6p)	171	97	347	736	899	1607	1937	(2375)	(2769)
	Bi	83	78	5 (6s6p)	168	95	445	590	1045	1291	2177	(2468)	(2700)
	Po	84	78	6 (sp)	189	115	447	630	876	1407	1683	(2583)	(3500)
	At	85	78	7 (6s6p)	212	138	464	676	946	1176	1799	(2098)	(3500)
	Rn	86	78	8 (6s6p)	248	118	494	678	(1015)	(1268)	(1545)	(2237)	(2600)

49

Таблица 7 (окончание)

Период по табл. 4	Элемент	Число электронов			Потенциал ионизации, ккал								
		N	n	n+	I		II	III	IV	V	VI	VII	VIII
					I-a	I-b							
Q ₁	Fr	87	86	1 (7s)	92	49	519	772	(992)	(1360)	(1690)	(2120)	(2600)
	Ra	88	86	2 (7s)	122	58	234	(922)	(1199)	(1384)	(1776)	(2006)	(2500)
	Ac	89	86	3 (6d7s)	118	60	278	(615)	(1165)	(1415)	(1730)	(2180)	(2700)
	Th	90	86	4 (6d7s)	140	70	265	680	865	(1495)	(1810)	(2240)	(2800)
	Pa	91	86	5 (5f6d7s)	136	67	(262)	(700)	(880)	(1140)	(1910)	(2290)	(2900)
	U	92	86	6 (5f6d7s)	143	70	268	(697)	(895)	(1160)	(1470)	(2375)	(2970)
	Np	93	86	7 (5f7s)	143	69	(270)	(702)	(915)	(1185)	(1495)	(1955)	(3150)
Pu	94	86	8 (5f7s)	140	66	(270)	(711)	(940)	(1205)	(1520)	(1980)	(2560)	
1Q ₁	Am	95	93	2 (7s)	138	63	(285)	(690)	(980)	(1275)	(1650)	(2000)	(2520)
	Cm	96	93	3 (6d7s)	140	72	(287)	(625)	(1045)	(1315)	(1690)	(2150)	(2660)
	Bk	97	93	4 (5f7s)	145	73	(293)	(624)	(860)	(1390)	(1715)	(2185)	(2720)
	Cf	98	93	5 (5f7s)	148	73	(297)	(630)	(870)	(1180)	(1825)	(2220)	(2780)
	Es	99	93	6 (5f7s)	150	73	(300)	(645)	(885)	(1195)	(1560)	(2350)	(2815)
	Em	100	93	7 (5f7s)	153	74	(303)	(660)	(890)	(1210)	(1575)	(2010)	(2880)
	Md	101	93	8 (5f7s)	155	73	(306)	(680)	(915)	(1225)	(1595)	(2030)	(2500)
2Q ₁	No	102	100	2 (7s)	158	72	(260)	(705)	(945)	(1270)	(1690)	(2140)	(2580)
	Lr	103	100	3 (6d7s)	(145)	(71)	(290)	(650)	(990)	(1350)	(1780)	(2240)	(2690)
	Ku	104	100	4 (6d7s)	(147)	(74)	(292)	(657)	(880)	(1470)	(1820)	(2320)	(2800)
	Ns	105	100	5 (6d7)	(192)	(98)	(324)	(630)	(895)	(1130)	(1960)	(2430)	(2860)

ПЕРВАЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Принятое за основу в этой работе условие корреляции I типа, определяющее сопряженность изменения порядкового номера и теоретической (групповой) валентности элементов, указывает на единичное положение каждого элемента в периодической системе (возможность вхождения его только в одну группу элементов). Двойственность положения элемента может быть обусловлена только сочетанием двух периодических систем элементов (главной и дополнительной), находящихся в определенном соответствии. Дополнительные периодичности связываются с некоторой стабилизацией электронных конфигураций, ведущей к развитию в электронной структуре элементов новых орбиталей, в данном случае внешних p -орбиталей: $2p$, $3p$, $4p$, $5p$ и $6p$, и соответствующих периодов элементов pL , pM , pN , pO и pP , с которыми связывается появление вторых скачков потенциалов ионизации (см. рис. 16). Эти периоды отражают автономную закономерность изменения свойств элементов (табл. 8), которая в то же время является дополнительной по отношению к главной системе (см. табл. 4). Валентность элементов, составляющих дополнительные периоды pL , pM , pN , pO , pP , отличается на 2 единицы от соответствующих им главных периодов (L , M , N , O и P), например период L : $Li^+—2s^1$, $Be^{2+}—2s^2$, $B^{3+}—2s^22p^1$, $C^{4+}—2s^22p^2$ и т. д., период pL : $V^+—2p^1$, $C^{2+}—2p^2$, $N^{3+}—2p^3$, $O^{4+}—2p^4$ и т. д.

Рассмотрим соотношения главной и дополнительной систем с привлечением данных по потенциалам ионизации элементов. Физическая сущность валентности (степени окисления) элементов, взятых изолированно, наиболее наглядно отображается их потенциалами ионизации: «степень окисления атома в свободном виде равна нулю, степень окисления одноатомного иона есть его заряд» [35, с. 126]. Первые потенциалы ионизации соответствуют валентности элементов $+1$, а для характеристики элементов в степенях окисления больше 1 используем величины средних потенциалов ионизации [62]. Они вычисляются как среднеарифметиче-

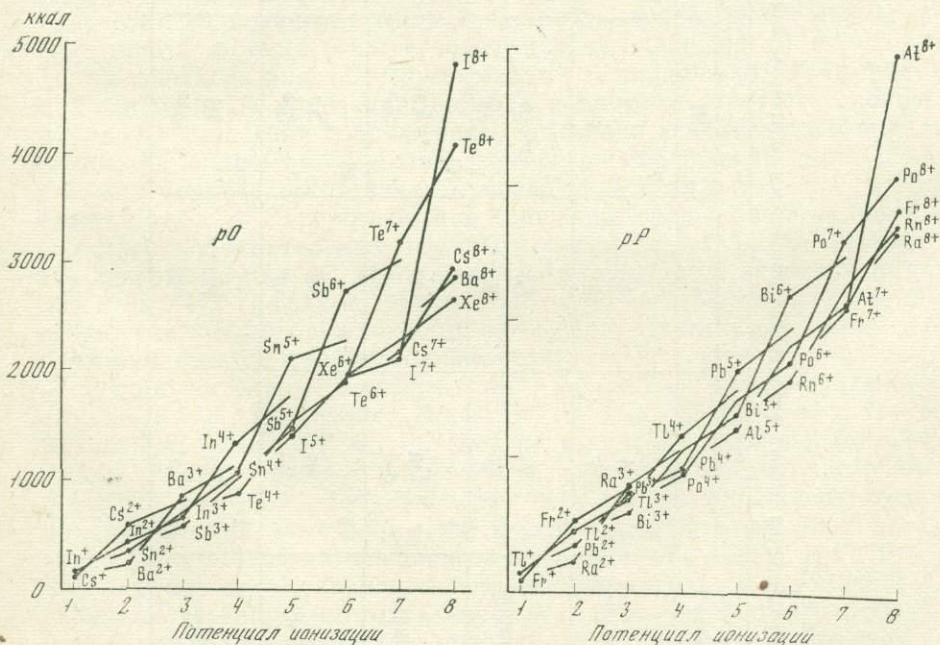


Рис. 16. Характер изменения потенциалов ионизации элементов, составляющих дополнительные периоды pO и pP (характеризуются двумя скачками величин потенциалов ионизации)

Таблица 8

Конфигурационная основа дополнительной системы элементов, занимающих минимальные позиции (обусловлена развитием внешней p -орбитали)

Период и его основа	Группа							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
pL $1s^2 2s^2$ (бериллий)	5 B $2p^1$	6 C $2p^2$	7 N $2p^3$	8 O $2p^4$	9 F $2p^5$	10 Ne $2p^6$	11 Na $2p^6 3s^1$	12 Mg $2p^6 3s^2$
pM $2p^6 3s^2$ (магний)	13 Al $3p^1$	14 Si $3p^2$	15 P $3p^3$	16 S $3p^4$	17 Cl $3p^5$	18 Ar $3p^6$	19 K $3p^6 4s^1$	20 Ca $3p^6 4s^2$
pN $3d^{10} 4s^2$ (цинк)	31 Ga $4p^1$	32 Ge $4p^2$	33 As $4p^3$	34 Se $4p^4$	35 Br $4p^5$	36 Kr $4p^6$	37 Rb $4p^6 5s^1$	38 Sr $4p^6 5s^2$
pO $4d^{10} 5s^2$ (кадмий)	49 In $5p^1$	50 Sn $5p^2$	51 Sb $5p^3$	52 Te $5p^4$	53 I $5p^5$	54 Xe $5p^6$	55 Cs $5p^6 6s^1$	56 Ba $5p^6 6s^2$
pP $5d^{10} 6s^2$ (ртуть)	81 Tl $6p^1$	82 Pb $6p^2$	83 Bi $6p^3$	84 Po $6p^4$	85 At $6p^5$	86 Rn $6p^6$	87 Fr $6p^6 7s^1$	88 Ra $6p^6 7s^2$

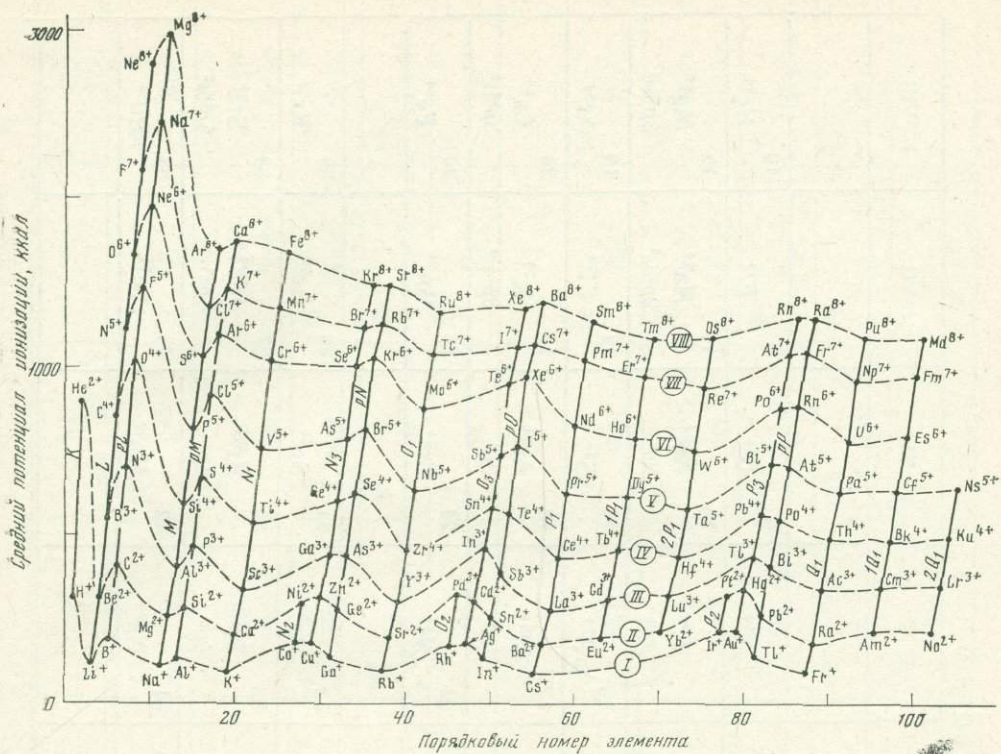


Рис. 17. Общая система периодического изменения средних потенциалов ионизации элементов в соответствии с табл. 4 и рис. 3

ские величины потенциалов ионизации — первого и второго (степень окисления 2), первого, второго и третьего (степень окисления 3), первого, второго, третьего и четвертого (степень окисления 4) и т. д.

На графиках рис. 11 вырисовывается периодичность изменения средних потенциалов ионизации, которая полностью отвечает условию корреляции I типа (при сопряженном изменении валентности и порядкового номера элементов). Верхний график, рассмотренный выше, отражает главный периодический закон изменения свойств элементов в соответствии с табл. 4. Закономерность изменения средних потенциалов ионизации по дополнительным периодам наглядно выражена на рис. 11, б. На диаграмме рис. 17, которая соответствует табл. 9, дается объединение этих двух графиков, отражающее общую периодичность изменения средних потенциалов ионизации элементов. Пунктирные линии на диаграмме относятся к группам элементов I—VIII.

В дополнительные периоды входят элементы с электронным строением: Tl— $6s^2 6p^1$, Pb— $6s^2 6p^2$, Bi— $6s^2 6p^3$ и т. д. (период pP), In— $5s^2 5p^1$, Sn— $5s^2 5p^2$, Sb— $5s^2 5p^3$ и т. д. (период pO) и др., позволяющим рассчитывать их теоретическую валентность, исходя из общего числа электронов (Tl^{3+} , Pb^{4+} , Bi^{5+} , In^{3+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} и т. д.), что определяет групповую принадлежность этих элементов в основных периодах, или, исходя из числа электронов, на внешней p -орбитали (Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} , In^+ , Sn^{2+} , Sb^{3+} и т. д.), что устанавливает положение элементов в дополнительных периодах. Позиция многих элементов в дополнительных периодах лучше отражает их химическую природу, чем положение в главных периодах. Примерами могут служить таллий, свинец, висмут, валентность которых, отвечающая дополнительному периоду pP (I, II и III соответственно), более свойственна этим элементам, чем валентность, равная номерам групп главного периода P_3 —III, IV и V. Однако в целом ста-

Таблица 9

Система химических элементов с дополнительными периодами (pL , pM , pN , pO , pP)

Группа Период	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
<i>K</i>	1 H ⁺	2 He ²⁺						
<i>L</i>	3 Li ⁺	4 Be ²⁺	5 B ³⁺	6 C ⁴⁺	7 N ⁵⁺	8 O ⁶⁺	9 F ⁷⁺	10 Ne ⁸⁺
<i>pL</i>	5 B ⁺ 2p ¹	6 C ²⁺ 2p ²	7 N ³⁺ 2p ³	8 O ⁴⁺ 2p ⁴	9 F ⁵⁺ 2p ⁵	10 Ne ⁶⁺ 2p ⁶	11 Na ⁷⁺ 2p ⁶ 3s ¹	12 Mg ⁸⁺ 2p ⁶ 3s ²
<i>M</i>	11 Na ⁺	12 Mg ²⁺	13 Al ³⁺	14 Si ⁴⁺	15 P ⁵⁺	16 S ⁶⁺	17 Cl ⁷⁺	18 Ar ⁸⁺
<i>pM</i>	13 Al ⁺ 3p ¹	14 Si ²⁺ 3p ²	15 P ³⁺ 3p ³	16 S ⁴⁺ 3p ⁴	17 Cl ⁵⁺ 3p ⁵	18 Ar ⁶⁺ 3p ⁶	19 K ⁷⁺ 3p ⁶ 4s ¹	20 Ca ⁸⁺ 3p ⁶ 4s ²
<i>N₁</i>	19 K ⁺	20 Ca ²⁺	21 Sc ³⁺	22 Ti ⁴⁺	23 V ⁵⁺	24 Cr ⁶⁺	25 Mn ⁷⁺	26 Fe ⁸⁺
<i>N₂</i>	27 Co ⁺	28 Ni ²⁺						
<i>N₃</i>	29 Cu ⁺	30 Zn ²⁺	31 Ga ³⁺	32 Ge ⁴⁺	33 As ⁵⁺	34 Se ⁶⁺	35 Br ⁷⁺	36 Kr ⁸⁺
<i>pN</i>	31 Ga ⁺ 4p ¹	32 Ge ²⁺ 4p ²	33 As ³⁺ 4p ³	34 Se ⁴⁺ 4p ⁴	35 Br ⁵⁺ 4p ⁵	36 Kr ⁶⁺ 4p ⁶	37 Rb ⁷⁺ 4p ⁶ 5s ¹	38 Sr ⁸⁺ 4p ⁶ 5s ²
<i>O₁</i>	37 Rb ⁺	38 Sr ²⁺	39 Y ³⁺	40 Zr ⁴⁺	41 Nb ⁵⁺	42 Mo ⁶⁺	43 Tc ⁷⁺	44 Ru ⁸⁺
<i>O₂</i>	45 Rh ⁺	46 Pd ²⁺						

Таблица 9 (окончание)

Группа Период	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
O_3	47 Ag ⁺	48 Cd ²⁺	49 In ³⁺	50 Sn ⁴⁺	51 Sb ⁵⁺	52 Te ⁶⁺	53 I ⁷⁺	54 Xe ⁸⁺
pO	49 In ⁺ 5p ¹	50 Sn ²⁺ 5p ²	51 Sb ³⁺ 5p ³	52 Te ⁴⁺ 5p ⁴	53 I ⁵⁺ 5p ⁵	54 Xe ⁶⁺ 5p ⁶	55 Cs ⁷⁺ 5p ⁶ 6s ¹	56 Ba ⁸⁺ 5p ⁶ 6s ²
P_1	55 Cs ⁺	56 Ba ²⁺	57 La ³⁺	58 Ce ⁴⁺	59 Pr ⁵⁺	60 Nd ⁶⁺	61 Pm ⁷⁺	62 Sm ⁸⁺
$1P_1$		63 Eu ²⁺	64 Gd ³⁺	65 Tb ⁴⁺	66 Dy ⁵⁺	67 Ho ⁶⁺	68 Er ⁷⁺	69 Tm ⁸⁺
$2P_1$		70 Yb ²⁺	71 Lu ³⁺	72 Hf ⁴⁺	73 Ta ⁵⁺	74 W ⁶⁺	75 Re ⁷⁺	76 Os ⁸⁺
P_2	77 Ir ⁺	78 Pt ²⁺						
P_3	79 Au ⁺	80 Hg ²⁺	81 Tl ³⁺	82 Pb ⁴⁺	83 Bi ⁵⁺	84 Po ⁶⁺	85 At ⁷⁺	86 Rn ⁸⁺
pP	81 Tl ⁺ 6p ¹	82 Pb ²⁺ 6p ²	83 Bi ³⁺ 6p ³	84 Po ⁴⁺ 6p ⁴	85 At ⁵⁺ 6p ⁵	86 Rn ⁶⁺ 6p ⁶	87 Fr ⁷⁺ 6p ⁵ 7s ¹	88 Ra ⁸⁺ 6p ⁶ 7s ²
Q_1	87 Fr ⁺	88 Ra ²⁺	89 Ac ³⁺	90 Th ⁴⁺	91 Pa ⁵⁺	92 U ⁶⁺	93 Np ⁷⁺	94 Pu ⁸⁺
Q_1		95 Am ²⁺	96 Cm ³⁺	97 Bk ⁴⁺	98 Cf ⁵⁺	99 Es ⁶⁺	100 Fm ⁷⁺	101 Md ⁸⁺
$2Q_1$		102 No ²⁺	103 Lr ³⁺	104 Ku ⁴⁺	105 Ns ⁵⁺	106	107	108

Таблица 10

Периодическая система элементов с разделением их на подгруппы

Группа	I			II			III			IV			V			VI			VII			VIII						
	Подгруппа	s	p	s ¹	d _{s1}	p	s _f	d _s	d _s f	p	sp	sp	p	d _s	d _s f	p	sp	sp	p	d _s	d _s f	ps	sp	sp	ps	d _s	d _s f	
Период	K			1 H ⁺	2 He ²⁺																							
	L	3 Li ⁺							4 Be ²⁺		5 B ³⁺	6 C ⁴⁺				7 N ⁵⁺	8 O ⁶⁺						9 F ⁷⁺	10 Ne ⁸⁺				
	pL		5 B ⁺						6 C ²⁺				7 N ³⁺			8 O ⁴⁺			9 F ⁵⁺			10 Ne ⁶⁺			11 Na ⁷⁺		12 Mg ⁸⁺	
	M	11 Na ⁺							12 Mg ²⁺			13 Al ³⁺	14 Si ⁴⁺				15 P ⁵⁺	16 S ⁶⁺						17 Cl ⁷⁺	18 Ar ⁸⁺			
	pM		13 Al ⁺						14 Si ²⁺					15 P ³⁺		16 S ⁴⁺			17 Cl ⁵⁺			18 Ar ⁶⁺			19 K ⁷⁺		20 Ca ⁸⁺	
	N ₁	19 K ⁺							20 Ca ²⁺	21 Sc ³⁺							22 Ti ⁴⁺	23 V ⁵⁺							24 Cr ⁶⁺	25 Mn ⁷⁺		26 Fe ⁸⁺
	N ₂			27 Co ⁺	28 Ni ²⁺																							
	N ₃			29 Cu ⁺	30 Zn ²⁺							31 Ga ³⁺	32 Ge ⁴⁺							33 As ⁵⁺	34 Se ⁶⁺				35 Br ⁷⁺	36 Kr ⁸⁺		
	pN		31 Ga ⁺						32 Ge ²⁺		33 As ³⁺			34 Se ⁴⁺		35 Br ⁵⁺			36 Kr ⁶⁺				37 Rb ⁷⁺			38 Sr ⁸⁺		
	O ₁	37 Rb ⁺							38 Sr ²⁺	39 Y ³⁺					40 Zr ⁴⁺	41 Nb ⁵⁺					42 Mo ⁶⁺	43 Tc ⁷⁺					44 Ru ⁸⁺	
	O ₂			45 Rh ⁺	46 Pd ²⁺																							

Период	O ₃		47 Ag ⁺	48 Cd ²⁺					49 In ³⁺	50 Sn ⁴⁺						51 Sb ⁵⁺	52 Te ⁶⁺						53 I ⁷⁺	54 Xe ⁸⁺			
	pO		49 In ⁺					50 Sn ²⁺		51 Sb ³⁺			52 Te ⁴⁺		53 I ⁵⁺			54 Xe ⁶⁺			55 Cs ⁷⁺				56 Ba ⁸⁺		
	P ₁	55 Cs ⁺						56 Ba ²⁺	57 La ³⁺					58 Ce ⁴⁺	59 Pr ⁵⁺					60 Nd ⁶⁺	61 Pm ⁷⁺					62 Sm ⁸⁺	
	1P ₁						63 Eu ²⁺	64 Gd ³⁺						65 Tb ⁴⁺	66 Dy ⁵⁺					67 Ho ⁶⁺	68 Er ⁷⁺					69 Tm ⁸⁺	
	2P ₁						70 Yb ²⁺	71 Lu ³⁺						72 Hf ⁴⁺	73 Ta ⁵⁺					74 W ⁶⁺	75 Re ⁷⁺					76 Os ⁸⁺	
	P ₂			77 Ir ⁺	78 Pt ²⁺																						
	P ₃			79 Au ⁺	80 Hg ²⁺						81 Tl ³⁺	82 Pb ⁴⁺					83 Bi ⁵⁺	84 Po ⁶⁺						85 At ⁷⁺	86 Rn ⁸⁺		
	pP		81 Tl ⁺				82 Pb ²⁺			83 Bi ³⁺			84 Po ⁴⁺			85 At ⁵⁺		86 Rn ⁶⁺				87 Fr ⁷⁺				88 Ra ⁸⁺	
	Q ₁	87 Fr ⁺					88 Ra ²⁺	89 Ac ³⁺						90 Th ⁴⁺	91 Pa ⁵⁺					92 U ⁶⁺	93 Np ⁷⁺					94 Pu ⁸⁺	
	IQ ₁						95 Am ²⁺	96 Cm ³⁺						97 Bk ⁴⁺	98 Cf ⁵⁺					99 Es ⁶⁺	100 Fm ⁷⁺					101 Md ⁸⁺	
	2Q ₁						102 No ²⁺	103 Lr ³⁺						104 Ku ⁴⁺	105 Ns ⁵⁺					106	107					108	
Примеры соединений	K ₂ O	Tl ₂ O	Cu ₂ O Rh ₂ O	NiO ZnO	SnO	EuO	La ₂ O ₃	As ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CO ₂	SO ₂	CeO ₂	V ₂ O ₅	I ₂ O ₅	P ₂ O ₅	SO ₃	XeF ₆	UO ₃	Mn ₂ O ₇	—	Cl ₂ O ₇	XeO ₄	RaO ₄	OsO ₄			

бильность окислительного состояния элементов, отражаемая дополнительными периодами, ниже, чем стабильность степеней окисления элементов в главных периодах. Как и главная периодичность, обусловленная формированием стабильных электронных конфигураций благородных газов ($1s^2$, $2s^22p^6$, $3s^23p^6$ и т. д.), эта дополнительная периодическая закономерность отражает частичную стабилизацию завершенных электронных оболочек типа бериллия ($1s^22s^2$), магния ($2p^63s^2$), цинка ($3d^{10}4s^2$), кадмия ($4d^{10}5s^2$) и ртути ($5d^{10}6s^2$), на которых соответственно формируются орбитали: $2p$ (дополнительный период pL), $3p$ (pM), $4p$ (pN), $5p$ (pO) и $6p$ (pP).

Групповыми окислительными состояниями элементов (см. табл. 9) охватываются все минимальные значения средних потенциалов ионизации и электросродства химических элементов (см. рис. 10). Это наиболее стабильные состояния элементов, обусловленные «замораживанием» в их атомной структуре электронных оболочек, соответствующих благородным газам, ртути и др.

Каждая группа объединяет элементы одинаковой групповой валентности, причем свойства элементов в пределах каждой группы значительно варьируют. Это отражает разнообразие их электронного строения, по специфике которого элементы подразделяются на подгруппы (табл. 10). Каждая подгруппа элементов характеризуется спецификой структурного положения и наименованием орбиталей, на которых размещаются валентные электроны. Прежде всего остановимся на подгруппах элементов, различающихся только структурным положением внешней s -орбитали: s , s_1 , s_2 и s_f . Поскольку на этой орбитали не может быть больше двух электронов, все эти подгруппы выделяются только в I и II группах. В подгруппы I- s и II- s входят элементы, s -орбиталь которых расположена непосредственно на оболочках благородных газов — гелия $1s^2$, аргона $3s^23p^6$ и т. д. (щелочные и щелочноземельные металлы). Элементы подгруппы s_1 отличаются наличием в основе завершенных d -орбиталей ($3d^{10}$ и др.). Подгруппы d относятся к переходным коротким периодам N_2 , O_2 и P_2 . Стабильность элементов в групповой валентности здесь более ограничена, особенно в I группе. Подгруппа II- s_f объединяет элементы с двумя электронами на внешнем s -уровне ($6s^2$ и $7s^2$), которые отличаются от других элементов этой группы наличием f -орбитали ($4f$ и $5f$) в завершенном $4f^{14}$ и $5f^{14}$ (Yb, No) или незавершенном $4f^7$ и $5f^7$ (Eu, Am) состоянии.

Таким образом, хотя элементы всех перечисленных выше подгрупп характеризуются нахождением валентных электронов на внешней s -орбитали, по структурной ее позиции они значительно различаются, что иллюстрируется примерами типичных элементов (в скобках даны примеры химических соединений):

- I- s калий $3d^04s^1$ (K_2O),
- I- s_1 медь $3d^{10}4s^1$ (Cu_2O),
- II- s кальций $3d^04s^2$ (CaO),
- II- s_1 цинк $3d^{10}4s^2$ (ZnO),
- II- s_f европий $4f^76s^2$ (EuO),
- II- s_f иттербий $4f^{14}6s^2$ (YbO).

В p -подгруппах, которые выделяются в дополнительных периодах pL , pN и др., стабильность групповой степени окисления нарастает при увеличении порядковых номеров элементов и понижается при возрастании номера группы. Самый большой номер группы равен шести (VI) — p -подгруппа, к которой относятся благородные газы. Наряду с обычным для них инертным состоянием (Ne^0 , Ar^0 , Kr^0 и др.) отмечаются положительная валентность, равная 6, например Xe^{6+} , и отрицательная валентность, равная 2. Примером химических соединений является фторид ксенона (XeF_6). Он кристаллизуется в виде неправильных октаэдров и характеризуется длиной связи $Xe-F$, равной 1,90 А [116]. Этот фторид

реагирует с водой с образованием кислот: $\text{XeF}_6 + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{XeO}_4 + 6 \text{HF}$. Ангидрид кислоты H_2XeO_4 неустойчив и разлагается со взрывом: $\text{XeO}_3 \rightarrow \text{Xe}$ (газ) + $1,5 \text{O}_2$ (газ).

Подгруппы VII-*ps* и VIII-*ps* в дополнительных периодах объединяют элементы, содержащие соответственно по семь и восемь электронов на двух внешних орбиталях ($2p^63s^1$, $2p^63s^2$, $3p^64s^1$, $3p^64s^2$ и т. д.). Групповая положительная валентность этих элементов в химических соединениях не проявляется.

Элементы подгруппы VIII-*sp* представлены инертными газами — $\text{Ne}^0(2s^22p^6)$, $\text{Ar}^0(3s^23p^6)$ и др. Им свойственна нулевая валентность, и очень редко возникают химические соединения, в которых проявляется положительное восьмивалентное состояние этих элементов [116].

В других группах выделяются аналогичные подгруппы: VII-*sp* — например фтор $2s^22p^5$ (соединение F_2O_7) и др.; VI-*sp* — сера $3s^23p^4$ (SO_3) и др.; V-*sp* — азот $2s^22p^3$ (N_2O_5) и др.; IV-*sp* — углерод $2s^22p^2$ (CO_2) и др.; III-*sp* — бор $2s^22p^1$ (B_2O_3) и др.

Группы *ds* охватывают элементы с внешним расположением *s*-орбитали, чем обусловлена их сильная тенденция к степени окисления, более низкой, чем номер их группы. Ниже приведены примеры элементов и соответствующих соединений, в которых групповая степень окисления относительно выдержана: VIII-*ds* — осмий $5d^66s^2$ (OsO_4); VII-*ds* — марганец $3d^54s^2$ (Mn_2O_7); VI-*ds* — вольфрам $5d^46s^2$ (WO_3); V-*ds* — ванадий $3d^34s^2$ (V_2O_5); IV-*ds* — титан $3d^24s^2$ (TiO_2 , TiH_4); III-*ds* — лантан $5d^16s^2$ (La_2O_3).

Особое положение в систематике элементов занимают подгруппы *fs* и *ds_f*, к которым примыкает рассмотренная выше подгруппа *s_f*. Они охватывают элементы, в строении которых имеется *f*-орбиталь. К подгруппам VIII-*fs* и VII-*fs* относятся $\text{Sm}(4f^66s^2)$ и $\text{Pm}(4f^56s^2)$, групповая валентность которых в химических соединениях не проявляется. Остальные подгруппы достаточно широко представлены в химических соединениях: VI-*fs* — уран $5f^36d^15s^2$ (UO_3); V-*fs* — празеодим $4f^36s^2$ (PrH_3); IV-*fs* — церий $4f^26s^2$ (CeO_2); III-*ds_f* — лютеций $4f^{14}5d^16s^2$ (Lu_2O_3); II-*s_f* — европий $4f^76s^2$ (EuO).

Отметим некоторые условности в подразделении элементов на подгруппы в табл. 10. В I и II группах условно отнесение к подгруппам водорода и гелия, которые не являются аналогами элементов, представляющих эти группы в табл. 10. Как отмечалось, подгрупповую принадлежность этих элементов можно определить лишь на основе координации рассмотренных систем элементов с системой элементов в их максимальных позициях, которые отражают стабильность их отрицательных валентных состояний, что будет рассмотрено в дальнейшем. Будет показано, в частности, что водород в I группе входит в одну подгруппу с галогенами ($\text{H}^+ - \text{F}^{(-)} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^- - \text{At}^-$), а гелий во второй группе — в подгруппу с другими благородными газами ($\text{He} - \text{Ar} - \text{Kr} - \text{Xe} - \text{Rn}$). Другая условность касается III и IV групп, в которых, как отмечалось, на основе сходства с конфигурационной основой периодов выделяются подгруппы элементов: B—Al—Sc—Y—La—Ac и C—Si—Ti—Zr—Hf—Th, хотя они и различаются по наименованию внешних электронных орбиталей. Эта двойственность подгрупповой принадлежности элементов будет обсуждаться в дальнейшем.

Проследим намеченные соответствия элементов по таким их свойствам, как энтропия (S_{298}^0 , кал/град) и объемы (V_A , Å³). Данные по ним приведены в табл. 6 [12, 13, 52 и др.]. Энтропия относится к элементарным веществам в твердом состоянии.

На рис. 18 сопоставляются элементы I группы, которая подразделяется на четыре подгруппы — *s*, *p*, *s₁* и *d*. В перечисленной последовательности происходит уменьшение размера атомов (уплотнение атомной структуры) с соответствующим понижением энтропии. Элементы под-

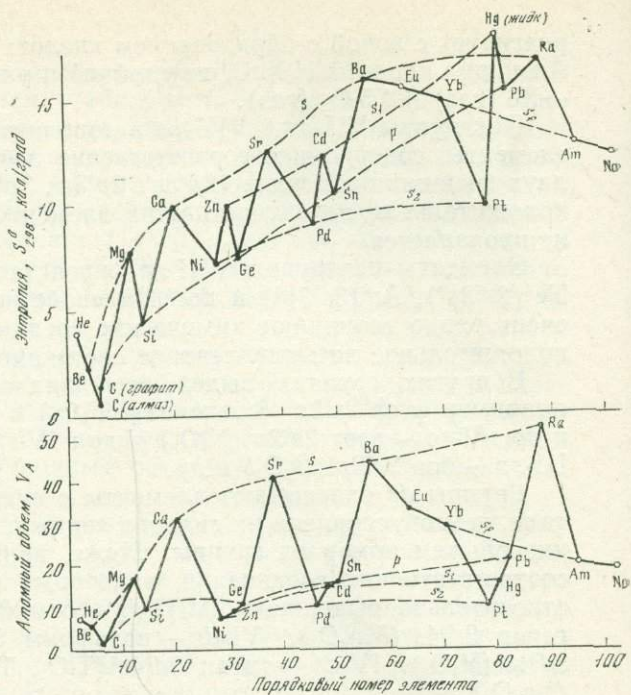
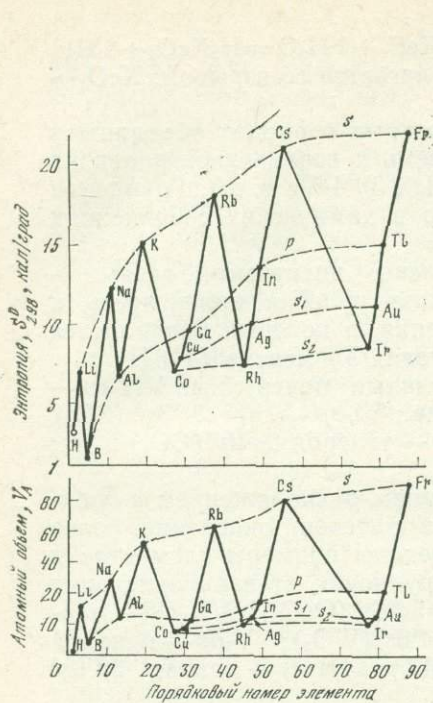


Рис. 18. Атомные объемы и энтропии элементов I группы (корреляция по подгруппам)

Рис. 19. Группа II химических элементов (корреляция атомных энтропий и объемов по подгруппам)

группы I-p занимают промежуточное положение между элементами I-s и I-s₁ подгрупп, так что атомные объемы и энтропии составляющих их элементов находятся в закономерных соотношениях, определяясь нахождением Tl^+ между Au^+ и Fg^+ , In^+ между Ag^+ и Cs^+ , Ga^+ между Cu^+ и Rb^+ .

В группе II (рис. 19) аналогичные соотношения прослеживаются по атомным объемам (Pb^{2+} между Hg^{2+} и Ra^{2+} , Sn^{2+} между Cd^{2+} и Ba^{2+} , Ge^{2+} между Zn^{2+} и Sr^{2+}), тогда как по величинам энтропии эта закономерность не выдерживается.

В каждой подгруппе атомные объемы и энтропия элементов возрастают при увеличении их порядковых номеров. Исключение составляет подгруппа II-s₁, химические элементы которой отличаются обратной корреляцией атомных объемов и энтропии относительно порядковых номеров. Это связано с особой ролью в атомных структурах f-орбитали, состояния электронов на которой характеризуются большими квантовыми числами и соответственно высокой энергией [35]. С развитием этой орбитали происходит сжатие атомной структуры, сопровождающееся понижением энтропии (см. рис. 19). Соответственно при понижении атомных номеров элементов подгруппы II-s₁ их свойства сближаются со свойствами элементов II-s подгруппы. При уменьшении порядковых номеров ($Ra \rightarrow Ba$, $Yb \rightarrow Eu$) свойства элементов II-s₁ и II-s подгрупп сближаются, так что барий попадает в корреляцию обеих подгрупп: $Sr \rightarrow Ba \rightarrow Ra$, $Ba \rightarrow Eu \rightarrow Yb$. Европий в двухвалентном состоянии имеет свойства, промежуточные между барием и иттербием. По размеру он соответствует кальцию, а по величине энтропии занимает положение, промежуточное между стронцием и барием. Этим объясняется геохимическое поведение европия, который в восстановительной обстановке

концентрируется (совместно со стронцием) в составе плагиоклазов, изоморфно замещая кальций.

Группа III (рис. 20) подразделяется на подгруппы *sp*, *ds*, *p* и *ds_f*. Привлекает внимание двойственное положение лантана, аналогичное положению бария в группе II (см. рис. 19). С одной стороны, лантан входит в корреляцию III-*ds*, что отвечает его атомной структуре ($5d^1 6s^2$), и занимает по свойствам положение, промежуточное между иттрием и актинием. С другой стороны, он входит в корреляционный ряд III-*ds_f*, в котором он занимает крайнее положение: Lu—Gd—La. Здесь также прослеживается сжатие атомной структуры элементов при увеличении их порядковых номеров (так называемое лантаноидное сжатие) с соответствующим понижением энтропии.

Алюминий, как видно на графике, по свойствам больше соответствует ряду бор — алюминий — скандий, чем ряду бор — алюминий — галлий, к которому он принадлежит по электронной структуре — $3s^2 3p^1$ (подгруппа III-*sp*).

Группы IV—VIII характеризуются графиками на рис. 21—25. Ими намечаются закономерности изменения свойств элементов по подгруппам, сходные с рассмотренными выше. Привлекает внимание положение кремния (см. рис. 21), который, как и алюминий в III группе (см. рис. 19), не вполне соответствует подгруппе IV-*sp*, к которой он относится по атомной структуре ($3s^2 3p^2$), характеризуясь величинами атомного объема и энтропии, промежуточными между углеродом и титаном (подгруппа IV-*ds*).

Таким образом, выделение подгрупп в табл. 10 по атомному строению элементов отражает их принципиальные сходства и различия по свойствам. Однако выявились определенные несоответствия, особенно ярко проявившиеся у элементов *sp*- и *ds*-подгрупп (см. рис. 20, 21). Эти несоответствия приводят к выводу о некоторых чертах сходства элементов, обладающих различным электронным строением внешних орбиталей, но близких по конфигурационным основам тех периодов, в которых они находятся. В группах I—III по этому признаку намечаются следующие подгруппы элементов на основе электронного строения оболочек благородных газов ($1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6, 4s^2 4p^6, 5s^2 5p^6, 6s^2 6p^6$): Li⁺—Na⁺—K⁺—Rb⁺—Cs⁺—Fr⁺; Be²⁺—Mg²⁺—Ca²⁺—Sr²⁺—Ba²⁺—Ra²⁺; V³⁺—Al³⁺—Sc³⁺—Y³⁺—La³⁺—Ac³⁺; на основе конфигураций палладиевого типа ($3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^{10}, 5s^2 5p^6 5d^{10}$): Cu⁺—Ag⁺—Au⁺; Zn²⁺—Cd²⁺—Hg²⁺; Ga³⁺—In³⁺—Tl³⁺. Эти подгруппы отражают большое соответствие свойств химических элементов по сравнению с подгруппами, намечаемыми по строению внешних электронных оболочек. Обозначается, следовательно, двойственность некоторых элементов по их групповой принадлежности, определяемой, с одной стороны, строением внешних электронных оболочек, с другой — типом конфигурационных основ тех периодов, к которым они принадлежат. Эта двойственность будет учитываться в дальнейшей систематике химических элементов по подгруппам.

Корреляции свойств элементов по подгруппам устанавливают их соответствия, важные для геохимии. В I группе намечается сближение свойств одновалентных элементов — индия и таллия — со свойствами щелочных металлов, которое хорошо прослеживается по их геохимическому поведению. Для II группы важно подчеркнуть близость свойств элементов подгруппы цинка и двухвалентного свинца, которые отчетливо обособляются от элементов подгруппы никеля, отличающихся низкими значениями атомных объемов и энтропии. Этим подчеркивается принципиальное различие элементов, которое прослеживается по геологическим условиям их концентрации в эндогенных процессах. Ассоциация свинца и цинка устойчива в процессах рудообразования, составляя совместно с медью основу полиметаллического сульфидного оруденения. Эта ассоциация, возникающая в низкотемпературных гидротермальных

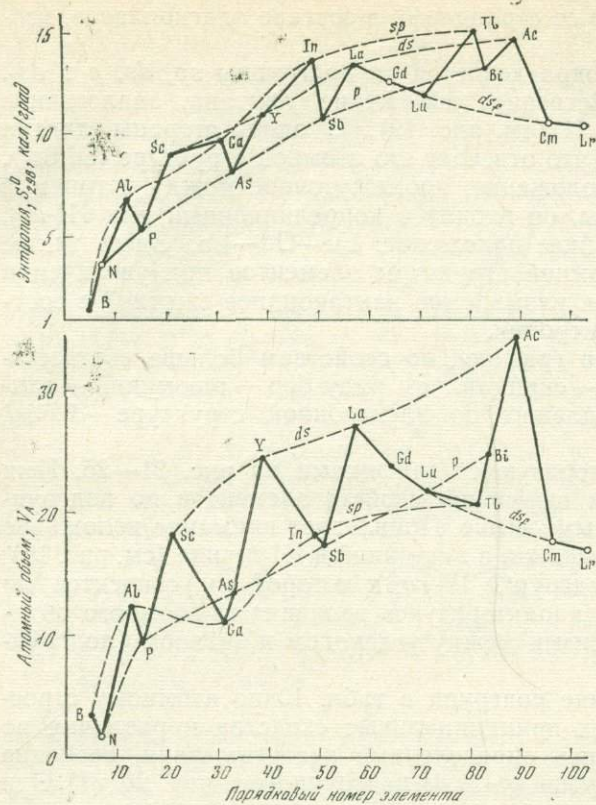


Рис. 20. Группа III химических элементов (атомные энтропия и объемы)

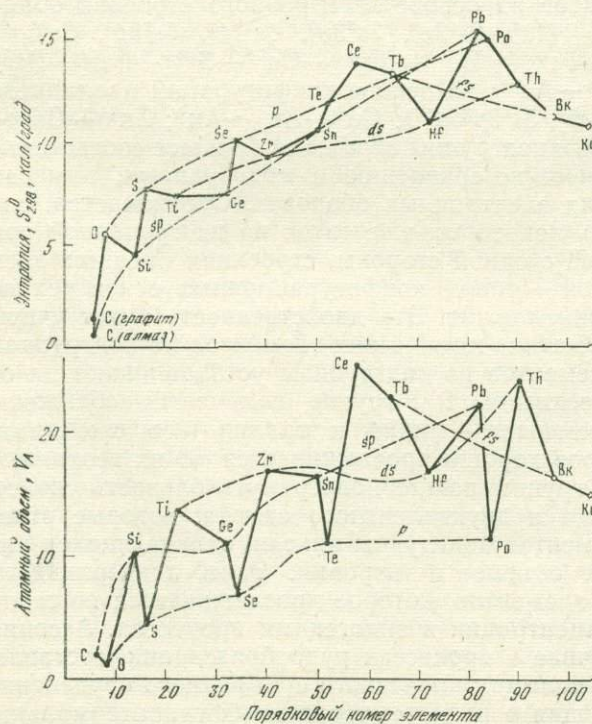


Рис. 21. Химические элементы IV группы (атомные энтропия и объемы)

Рис. 22. Атомные энтропии и объемы элементов V группы

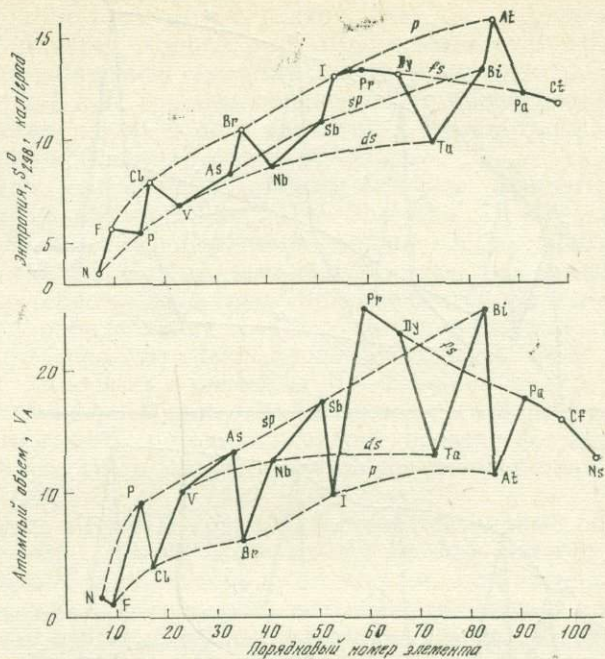
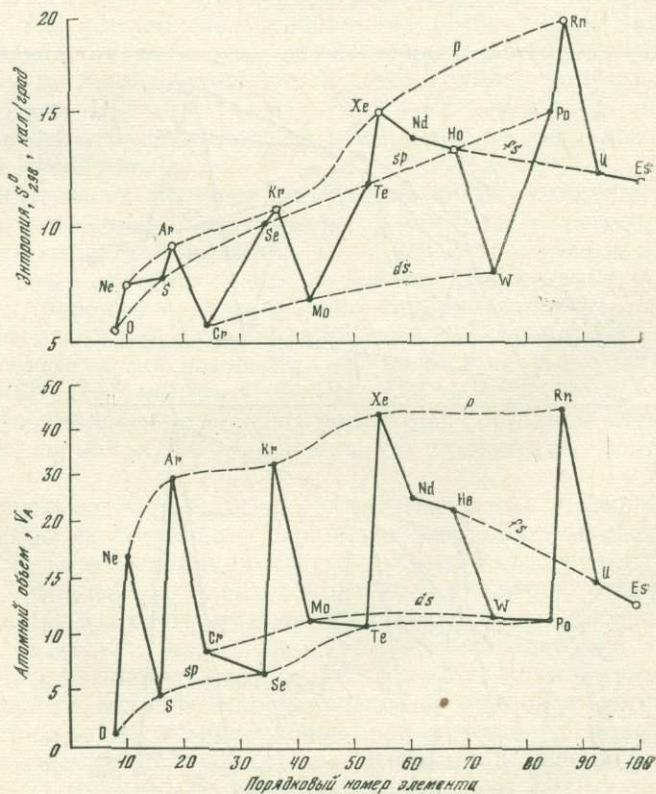


Рис. 23. Корреляция по подгруппам величин атомных энтропии и объемов элементов VI группы



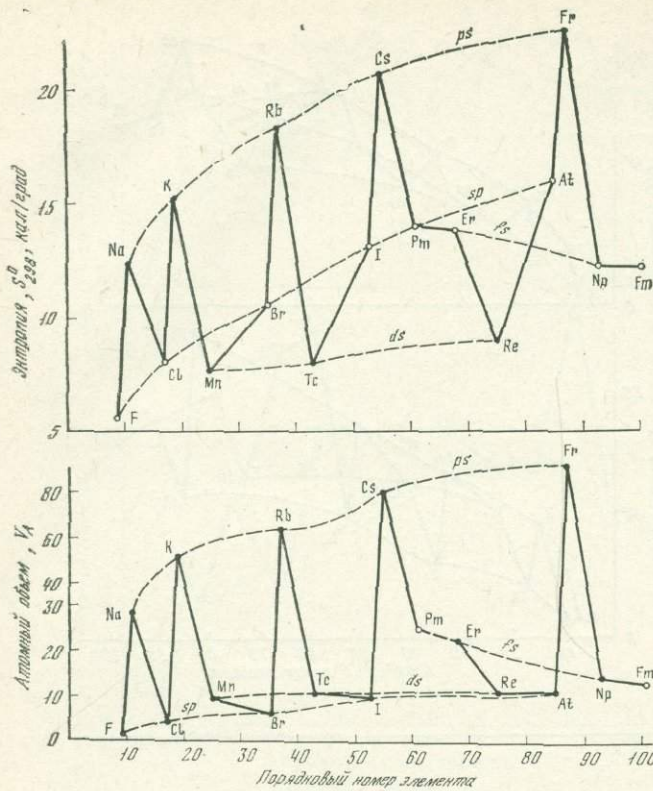


Рис. 24. Химические элементы VII группы (атомные энтропия и объемы)

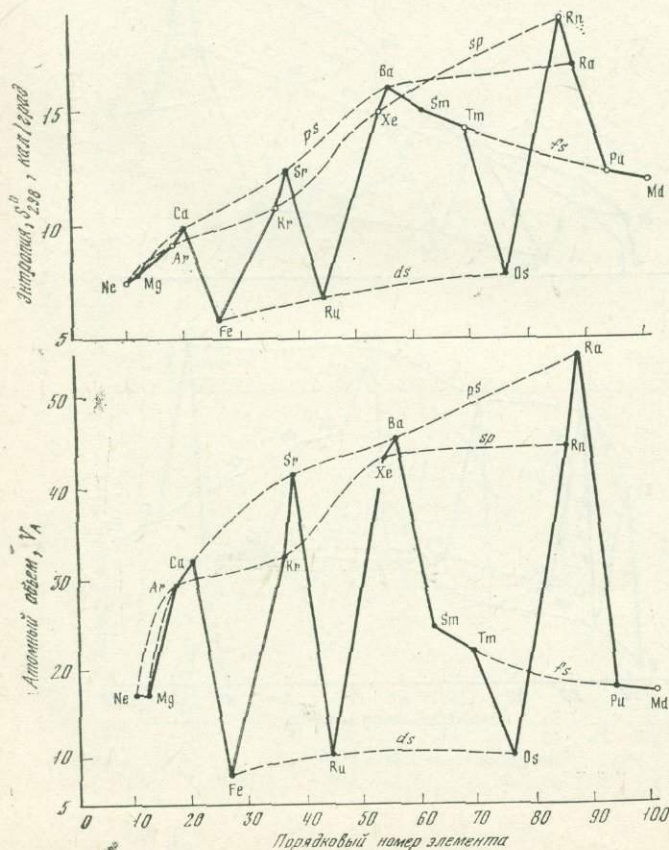


Рис. 25. Атомные энтропия и объемы химических элементов VIII группы

условиях, обособлена от никеля, палладия, платины, хотя и для этих элементов характерны парагенезис с медью и вхождение в сульфидные руды. Никель, палладий, платина концентрируются в высокотемпературных условиях в связи с развитием гипербазитового магматизма. На диаграммах, относящихся к I и II группам, видно также обособленное положение водорода и гелия, не имеющих аналогов в рассмотренных рядах элементов (особенно по объемным соотношениям).

В III группе элементов обособленно находится ряд элементов В—Al—Sc—Y—La—Ac, тогда как подгруппы As—Sb—Bi и Tl—In—Ga относительно сближены. Этими соотношениями также определяются природные ассоциации металлов. Важно подчеркнуть, что для мышьяка, сурьмы, висмута характерно именно трехвалентное состояние в процессах природного минералообразования, отвечающее принадлежности этих элементов к III группе дополнительной периодической системы.

К IV и V группам относятся элементы O—S—Se—Te—Po и F—Cl—Br—I—At, перечисленные в порядке повышения стабильности их групповое четырехвалентное состояние, которое неизвестно только для кислорода (SO_2 , SeO_2 , TeO_2 , PoO_2), и пятивалентного состояния (F_2O_5 , Cl_2O_5 , Br_2O_5 , I_2O_5 , At_2O_5).

Дополнительные периоды VI—VIII групп представлены рядами элементов: Ne—Ar—Kr—Xe—Rn, Na—K—Rb—Cs—Fr и Mg—Ca—Sr—Ba—Ra, которые в групповой положительной степени окисления редки или неустойчивы. Восьмивалентное групповое состояние окисления проявляется в образовании так называемых надокисей химических элементов: BeO_4 — MgO_4 — CaO_4 — SrO_4 — BaO_4 — RaO_4 . В этом ряду первые два соединения неустойчивы и экзотермически распадаются, причем при разложении MgO_4 образуется перекись магния MgO_2 . Остальные надокиси (вещества желтого цвета) в ряду CaO_4 — SrO_4 — BaO_4 — RaO_4 «постепенно выступают, как устойчивые образования» [143, с. 171]. Значение элементов групповой валентности, составляющих дополнительные периоды, понижается по мере увеличения номера группы, например в периоде pP : Ti^+ — Pb^{2+} — Bi^{3+} — Po^{4+} — At^{5+} — Rn^{6+} — Fr^{7+} — Ra^{8+} . В этом ряду групповое окислительное состояние элементов последовательно становится все менее устойчивым.

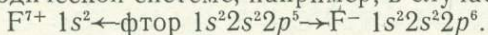
Введение дополнительных периодов позволило полно охватить состояния химических элементов, отвечающих минимумам электросродства или средних потенциалов ионизации. Минимумы, приходящиеся на элементы дополнительной системы в области больших порядковых номеров в I—IV группах, нередко превосходят по глубине минимумы элементов главной системы. Этим обусловлено смещение некоторых экстремумов главной системы на элементы, составляющие дополнительные периоды: $\text{Au}^+ \rightarrow \text{Ti}^+$, $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$, $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$, $\text{Pb}^{4+} \rightarrow \text{Po}^{4+}$. Это признаки более высокой стабильности групповых валентных состояний элементов дополнительных периодов по сравнению с элементами главной системы.

Периодическая система элементов с дополнительными периодами, полно охватывая наиболее стабильные положительные валентности элементов, в то же время не в состоянии отразить стабильность отрицательных валентностей. Минимумы электросродства элементов отвечают максимальной стабильности элементов соответствующей положительной валентности и, следовательно, наименьшей устойчивости данного отрицательного валентного состояния. Аналогично можно полагать, что максимумы электросродства должны характеризовать наиболее устойчивые состояния элементов в отрицательной валентности и наименее устойчивые их состояния в положительных степенях окисления. Так, в I группе (см. рис. 2) минимумам электросродства отвечают элементы Li—Na—K—Rb—Cs—Fr и В—Al—Ga—In—Tl, которые принято называть электроположительными ввиду их обычной неспособности к приоб-

ретеню отрицательного заряда. Максимумы электросродства в этой группе приходятся на F—Cl—Br—I—At и Cu—Ag—Au, т. е. на типичные электроотрицательные элементы, или полностью неустойчивые в положительных степенях окисления (сильные окислители — Cl, Br, I, At), или устойчивые ограниченно (Ag, Au), с некоторой тенденцией к приобретению отрицательного заряда в соединениях со щелочными металлами (Cs⁺Au⁻ и др.). Пониженная способность этих последних элементов к приобретению положительного заряда проявляется также в их сильной тенденции к выделению в самородном состоянии (Cu⁰, Ag⁰, Au⁰), т. е. в устойчивости по отношению к различного рода окислителям.

Аналогично во II группе (см. рис. 3) минимумы электросродства приходятся на элементы, наиболее неспособные к приобретению отрицательного заряда: Be—Mg—Ca—Sr—Ba—Ra и Pb—Sn—Ge—Si. Максимумы отвечают благородным газам, т. е. элементам, наиболее устойчивым по отношению к окислительным процессам. Вблизи максимумов расположены и такие сильные окислители, как кислород, сера, селен, теллур, астат.

Если принять во внимание положительные и отрицательные степени окисления элементов, обнаружится их двойственное положение в периодической системе, например, в случае фтора:



В системе положительных валентных состояний элементов фтор должен входить в VII группу (см. табл. 4), а в системе отрицательных стабильных окислительных состояний — в I группу.

Перейдем к выводу периодической системы максимальных позиций химических элементов (см. рис. 10), охватывающей наиболее нестабильные их положительные степени окисления.

ВТОРАЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

До сих пор главное внимание уделялось элементам стабильных положительных окислительных состояний, отвечающих минимумам или находящимся вблизи минимумов средних потенциалов ионизации (см. рис. 10). Системе этих элементов (см. табл. 4) противопоставляется по существу противоположная система элементов, находящихся в таких окислительных состояниях, которые определяют их позицию в максимумах (или около максимумов) средних потенциалов ионизации (см. рис. 10), что отражает их наиболее нестабильные состояния в положительных степенях окисления. Система таких предельно нестабильных положительных состояний элементов (противоположная системе табл. 4) выводится из нее путем дополнения до восьми элементов коротких периодов K , N_2 , O_2 и P_2 , что определяет следующую общую периодичность (см. рис. 11, б).

Подобный, по существу формальный подход приводит в общем к правильному отображению соответствия химических элементов, занимающих максимальные или близкие к ним позиции по электросродству (см. рис. 10). Периодичность изменения свойств элементов в соответствующем окислительном состоянии характеризуется диаграммой на рис. 11, в и данными табл. 11, в которой видна закономерная эволюция электронной структуры элементов вдоль периодов и по группам. Чтобы не вводить новые обозначения, наименования периодов в этой системе приведены в соответствие с табл. 4 (дополнительные периоды K , N_2 , O_2 и P_2) или обозначены символами, отражающими промежуточное положение новых периодов (pL — M —период, расположенный между периодами pL и M , pM — N_1 , N_1 — N_2 , pN — O_1 и т. д.). Эта система, охватывающая в основном метастабильные окислительные состояния элементов, определяется общим числом электронов: $H^+ 1s^1$ — $He^{2+} 1s^2$ — Li^{3+}

Таблица 11

Конфигурационная основа периодической системы элементов, занимающих максимальные позиции по электросродству

Период и его основа	Группа							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
K	1 H $1s^1$	2 He $1s^2$	3 Li $1s^2 2s^1$	4 Be $1s^2 2s^2$	5 B $1s^2 2s^2 2p^1$	6 C $1s^2 2s^2 2p^2$	7 N $1s^2 2s^2 2p^3$	8 O $1s^2 2s^2 2p^4$
<i>pL—M</i> $2s^2 2p^4$ (кислород)	9 F $2p^1$	10 Ne $2p^2$	11 Na $2p^2 3s^1$	12 Mg $2p^2 3s^2$	13 Al $2p^2 3s^2 3p^1$	14 Si $2p^2 3s^2 3p^2$	15 P $2p^2 3s^2 3p^3$	16 S $2p^2 3s^2 3p^4$
<i>pM—N₁</i> $3s^2 3p^4$ (сера)	17 Cl $3p^1$	18 Ar $3p^2$	19 K $3p^2 4s^1$	20 Ca $3p^2 4s^2$	21 Sc $3p^2 3d^1 4s^2$	22 Ti $3p^2 3d^2 4s^2$	23 V $3p^2 3d^3 4s^2$	24 Cr $3p^2 3d^5 4s^1$
<i>N₁—N₂</i> $3p^6 3d^5 4s^1$	25 Mn $4s^1$	26 Fe $3d^1 4s^1$						
<i>N₂</i> $3p^6 3d^6 4s^2$	27 Co $3d^1$	28 Ni $3d^2$	29 Cu $3d^3$	30 Zn $3d^4$	31 Ga $3d^4 4p^1$	32 Ge $3d^4 4p^2$	33 As $3d^4 4p^3$	34 Se $3d^4 4p^4$
<i>pN—O₁</i> $4s^2 4p^4$ (селен)	35 Br $4p^1$	36 Kr $4p^2$	37 Rb $4p^2 5s^1$	38 Sr $4p^2 5s^2$	39 Y $4p^2 4d^1 5s^2$	40 Zr $4p^2 4d^2 5s^2$	41 Nb $4p^2 4d^4 5s^1$	42 Mo $4p^2 4d^5 5s^1$
<i>O₁—O₂</i> $4p^6 4d^5 5s^1$	43 Tc $5s^1$	44 Ru $4d^2$						
<i>O₂</i> $4p^6 4d^6 5s^2$	45 Rh $4d^1$	46 Pd $4d^2$	47 Ag $4d_3$	48 Cd $4d^4$	49 In $4d^4 5p^1$	50 Sn $4d^4 5p^2$	51 Sb $4d^4 5p^3$	52 Te $4d^4 5p^4$

Таблица 11 (окончание)

Период и его основа	Группа							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$pO - P_1$ $5s^2 5p^4$ (теллур)	53 I $5p^4$	54 Xe $5p^2$	55 Cs $5p^2 6s^1$	56 Ba $5p^2 6s^2$	57 La $5p^2 5d^1 6s^2$	58 Ce $4f^2 5p^2 6s^2$	59 Pr $4f^3 5p^2 6s^2$	60 Nd $4f^4 5p^2 6s^2$
$P_1 - 1P_1$ $4f^5 5s^2 5p^6$		61 Pm $6s^2$	62 Sm $4f^1 6s^2$	63 Eu $4f^2 6s^2$	64 Gd $4f^2 5d^1 6s^2$	65 Tb $4f^4 6s^2$	66 Dy $4f^6 6s^2$	67 Ho $4f^7 6s^2$
$1P_1 - 2P_1$ $4f^{12} 5s^2 5p^6$		68 Er $6s^2$	69 Tm $4f^1 6s^2$	70 Yb $4f^2 6s^2$	71 Lu $4f^2 5d^1 6s^2$	72 Hf $4f^2 5d^2 6s^2$	73 Ta $4f^2 5d^3 6s^2$	74 W $4f^2 5d^4 6s^2$
$2P_1 - P_2$ $5p^6 5d^4 6s^2$	75 Re $5d^4$	76 Os $5d^2$						
P_2 $5p^6 5d^6 6s^2$	77 Ir $5d^4$	78 Pt $5d^2$	79 Au $5d^3$	80 Hg $5d^4$	81 Tl $5d^4 6p^1$	82 Pb $5d^4 6p^2$	83 Bi $5d^4 6p^3$	84 Po $5d^4 6p^4$
$pP - Q_1$ $6s^2 6p^4$ (полоний)	85 At $6p^4$	86 Rn $6p^2$	87 Fr $6p^2 7s^1$	88 Ra $6p^2 7s^2$	89 Ac $6p^2 6d^1 7s^2$	90 Th $6p^2 6d^2 7s^2$	91 Pa $5f^3 6p^2 7s^2$	92 U $5f^4 6p^2 7s^2$
$Q_1 - 1Q_1$ $5f^5 6s^2 6p^6$		93 Np $7s^2$	94 Pu $5f^1 7s^2$	95 Am $5f^2 7s^2$	96 Cm $5f^2 6d^1 7s^2$	97 Bk $5f^4 7s^2$	98 Cf $5f^5 7s^2$	99 Es $5f^6 7s^2$
$1Q_1 - 2Q_1$ $5f^{12} 6s^2 6p^6$		100 Fm $7s^2$	101 Md $5f^1 7s^2$	102 No $5f^2 7s^2$	103 Lr $5f^2 6d^1 7s^2$	104 Ku $5f^2 6d^2 7s^2$	105 Ns $5f^2 6d^3 7s^2$	

$1s^2 2s^1 - \text{Be}^{4+} 1s^2 2s^2 - \text{B}^{5+} 1s^2 2s^2 2p^1 - \text{C}^{6+} 1s^2 2s^2 2p^2$ и т. д. При этом стабильные конфигурации электронов ($1s^2$, $2s^2 2p^6$ и др.) не принимаются во внимание, как при установлении положения элементов в системе табл. 4. С этим связывается принципиальное различие рассматриваемых систем. Система табл. 4 охватывает в основном стабильные состояния элементов, тогда как метастабильные состояния в ней играют подчиненную роль (это в основном элементы, расположенные в конце дополнительных периодов: Rn^{6+} , Fr^{7+} , Ra^{8+} (период pP), Xe^{6+} , Cs^{7+} , Ba^{8+} (pO) и др.). Рассматриваемая система элементов, наоборот, охватывает главным образом нестабильные положительные окислительные состояния элементов, тогда как элементы в стабильных состояниях в ней играют подчиненную роль (элементы, входящие в обе системы, — H^+ , He^{2+} , Ni^{2+} , Rh^+ , Pd^{2+} , Pt^{2+} и некоторые другие — Fe^{2+} , Ru^{2+} , Os^{2+} , Au^{3+}). В общем же обе системы находятся в определенном соответствии, определяемом наличием одинаковых периодов K , N_2 , O_2 и P_2 , что позволит в дальнейшем вывести объединенную систему элементов, охватывающую их стабильные (см. табл. 4) и метастабильные состояния (см. табл. 11).

В каждой группе периодической системы максимальных экстремальных состояний (см. табл. 11) можно выделить подгруппы, соответствующие максимумам на рис. 2—9. Главная подгруппа I группы представлена следующим рядом химических элементов: $\text{H}-\text{F}-\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}-\text{At}$. Эти элементы образуют ряд наиболее высоких максимумов на рис. 2 (кроме H) и перечислены в последовательности быстрого понижения стабильности их положительного окислительного состояния ($\text{H}_2\text{O}-\text{F}_2\text{O}-\text{Cl}_2\text{O}$). Фтор в этом ряду отличается особенно высоким электросродством, вследствие чего он способен окислять все отрицательные ионы перечисленных элементов: $\text{F}_2 + 2\text{H}^- = 2\text{F}^- + \text{H}_2$, $\text{F}_2 + 2\text{Cl}^- = 2\text{F}^- + \text{Cl}_2$ и т. д. Распределение положительных и отрицательных валентностей в обычных геохимических процессах в рассматриваемом ряду элементов можно представить такой схемой: $\text{H}^+ - \text{F}^{-(+)} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^- - \text{At}^-$. Отрицательная ионизация водорода свойственна только гидридам щелочных металлов, которые находятся в одном ряду со щелочными галогенидами: $\text{LiH}-\text{LiF}-\text{LiCl}$ и др. Водород в этих соединениях, как и галогены, подвергается частичной анионизации Li^+H^- [143, с. 54]. Гидриды щелочных металлов относятся к типу ионных [26]. Щелочные гидриды, фториды, хлориды и др. обладают самыми ионными структурами из возможных соединений одновалентных элементов, так как соединяющиеся в них атомы наиболее различаются по электросродству, занимая максимальные и минимальные позиции на корреляционной кривой (см. рис. 2). Ионные гидриды и дейтериды (LiD , NaD , KD) щелочных металлов являются стабильными соединениями, энтальпия образования которых (в скобках дана ΔH_{298}° , ккал) последовательно повышается в ряду [26, с. 173]: LiD (—21,784)— LiH (—21,666)— NaH (—13,487)— NaD (—13,339)— KH (—13,819)— KD (—13,238), что отражает последовательное понижение их устойчивости. Это соединения очень плотной структуры, обусловленной очень сильным притяжением между катионами щелочного металла и анионами водорода, вследствие чего при образовании гидридов и дейтеридов из металлических фаз расстояние между атомами металлов в кристаллической решетке уменьшается. Поэтому плотность гидридов и дейтеридов [26, с. 184] значительно превосходит плотность соответствующих щелочных металлов, что характеризуется следующим сопоставлением (в скобках плотность металлов, г/см³): $\text{LiH}=0,780$ (0,534), $\text{LiD}=0,883$ (0,534), $\text{NaH}=1,396$ (0,971), $\text{NaD}=1,440$ (0,971), $\text{KH}=1,430$ (0,870); $\text{KD}=1,477$ (0,870), $\text{RbH}=2,590$ (1,532), $\text{CsH}=3,420$ (1,873). Разница в плотности возрастает при увеличении щелочности металла (в последовательности $\text{Li}-\text{Na}-\text{K}-\text{Rb}-\text{Cs}$), так что при соединении водорода с цезием плотность вещества понижается почти вдвое.

Приведенные соотношения имеют важное геохимическое значение. Они свидетельствуют об устойчивости гидридов щелочных металлов, как соединений очень плотной структуры, в областях высокого давления, позволяя предполагать их наличие в глубинных сферах Земли [79, 90, 92], проливая, таким образом, свет на вероятные формы нахождения в них водорода (а также галогенов и других летучих компонентов).

Главная подгруппа II группы (наиболее высокие максимумы, см. рис. 3) представлена благородными газами: He — Ne — Ar — Kr — Xe — Rn. Стабильность электронных конфигураций этих элементов и максимальное электросродство обуславливают их химическую инертность и сближенность свойств. Только фтор образует с инертными газами относительно устойчивые соединения, в том числе соответствующие данной групповой валентности: фториды ксенона XeF_2 (устойчивое вещество с температурой плавления 140°), криптона KrF_2 и радона [143].

В III группе в максимальную позицию выходят элементы: Li—Na—K—Rb—Cs—Fr, их групповые валентности в химических соединениях не представлены. Это типичная подгруппа наиболее нестабильных окислительных состояний химических элементов, что обусловлено их максимальным электросродством (см. рис. 4). Вообще щелочные металлы образуют различные соединения с кислородом [143, с. 176]: окиси (наиболее стабильные) — Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O , Fr_2O , перекиси — Li_2O_2 , Na_2O_2 , K_2O_2 , Rb_2O_2 , Cs_2O_2 , Fr_2O_2 , надокиси — NaO_2 , KO_2 , RbO_2 , CsO_2 , FrO_2 и озониды — NaO_3 , KO_3 , RbO_3 , CsO_3 , FrO_3 , но окисные соединения, отвечающие III группе, неизвестны. В аналогичной подгруппе максимумов IV группы элементов Be—Mg—Ca—Sr—Ba—Ra представлены (кроме бериллия) рядом перекисей: MgO_2 , CaO_2 , SrO_2 , BaO_2 и RaO_2 , перечисленных в порядке возрастания их стабильности.

Групповые валентности остальных элементов в V—VIII группах (см. табл. 11) в химических соединениях не представлены.

Приведенный обзор главных подгрупп (см. табл. 11) показывает, что хотя рассматриваемая система представляет элементы в позициях максимального электросродства (в наиболее нестабильном положительном окислительном состоянии), положительные групповые валентности ряда элементов I—IV групп устанавливаются в химических соединениях, но имеют большей частью ограниченную устойчивость. Совершенно стабильны отрицательные валентности элементов I группы (H—Cl—F—Br—I—At), особенно в соединениях со щелочными металлами. В общем же самостоятельное значение системы элементов (см. табл. 11) невелико. Эта система максимальных позиций химических элементов интересна в основном в координации с главной периодической системой, охватывающей их минимальные позиции (стабильные окислительные состояния). Только объединенная (комплексная) периодическая система (со скоординированными в ней максимальными и минимальными позициями) в состоянии охватить всю совокупность непосредственных свойств элементов переменной валентности.

ОБЪЕДИНЕННАЯ (КОМПЛЕКСНАЯ) ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Этот раздел посвящен координации трех выведенных выше систем химических элементов (см. рис. 11), но прежде подведем некоторые итоги их рассмотрения.

Главная система (см. табл. 4) по существу соответствует таблице Д. И. Менделеева. В ней «сопоставление элементов или их групп соответствует так называемой валентности их» [96, с. 277]. Она отражает наиболее стабильные положительные валентные состояния элементов,

причем введение в менделеевскую систему дополнения, касающегося редких земель (№ 58—71) и элементов № 90—103, 27—28, 45—46 и 70—78, полностью проведено в духе Д. И. Менделеева, который не одобрял «одноклеточных групп», т. е. элементов, выпадающих из единой фундаментальной корреляционной зависимости изменения их свойств. Вдоль периодов в табл. 4 прослеживается наибольшая изменчивость элементов в соответствии с корреляцией I типа (при сопряженном изменении порядкового номера, атомного веса и групповой валентности элементов). Группы отвечают изовалентным корреляциям II типа, которые охватывают более ограниченные вариации их свойств. Еще большее сближение свойств элементов достигается в подгруппах (рис. 26), выделяемых по сходству внешнего электронного строения элементов и типу конфигурационной основы тех периодов, в которых они находятся. Главная система не охватывает все наиболее стабильные окислительные состояния элементов, фиксируемые минимумами электросродства (см. рис. 10). Ею не охватываются в полной мере минимумы (особенно глубокие в области высоких порядковых номеров), приходящиеся на элемент, электронное строение которых характеризуется наличием внешней p -орбитали: Tl(I), Pb(II), Bi(III) и т. д. Поэтому главная система дополняется системой периодичности изменения свойств элементов, обусловленной появлением и развитием в их атомной структуре внешней p -орбитали (см. табл. 8). Группы этой системы (линии минимумов электросродства) представлены на диаграмме (рис. 27). Они представляют дополнительные p -подгруппы в расширенном варианте главной системы, представленном в табл. 9 и 10. Развитие p -орбитали в электронной структуре элементов радикально изменяет соотношения стабильности положительного окислительного состояния элементов. Как видно на рис. 10, часть элементов, входящих в главную систему, не сохраняет минимальную позицию, в общем свойственную элементам главной системы. Минимумы средних потенциалов ионизации смещаются с них на элементы первой дополнительной системы (периоды pP , pO и pN), например $Au^+ \rightarrow Tl^+$, $Hg^{2+} \rightarrow Pb^{2+}$, $Cd^{2+} \rightarrow Sn^{2+}$, $Tl^{3+} \rightarrow Bi^{3+}$, $In^{3+} \rightarrow Sb^{3+}$, $Ga^{3+} \rightarrow As^{3+}$ и др., на которые приходятся максимумы стабильности. Эта дополнительная система элементов как бы поддерживает главную систему в ее функции охвата максимально стабильных окислительных состояний элементов, находящихся в минимумах средних потенциалов ионизации. Стабильность окислительных состояний элементов в этой дополнительной системе понижается в каждой группе при уменьшении их порядковых номеров. В пределах же периодов стабильность понижается в порядке возрастания номера группы, например: $Tl^+ - Pb^{2+} - Bi^{3+} - Po^{4+} - At^{5+} - Rn^{6+} - Fr^{7+} - Ra^{8+}$. На диаграмме рис. 10 видно, что в указанных направлениях элементы дополнительных периодов выходят из минимумов средних потенциалов ионизации и периоды как бы переходят во вторую дополнительную систему, охватывающую метастабильные состояния элементов. В общем же первая дополнительная система гармонично сочетается с главной, и обе они в целом отражают стабильные положительные окислительные состояния элементов, противопоставляясь в этом отношении второй дополнительной системе (см. рис. 28, табл. 11), отражающей максимумы их нестабильности в групповых положительных степенях окисления (максимумы электросродства). Эти максимумы вначале были выведены эмпирически (см. рис. 2—9), они соответствуют элементам второй дополнительной системы — теоретическим максимумам (см. рис. 10), хотя имеется их расхождение. Эти расхождения во многих случаях связаны с неточностью вычисления электросродства и средних потенциалов ионизации элементов, особенно если они получены путем экстраполяции. В ряде случаев электросродство оказывается недостаточно представительным для выражения непосредственных свойств элементов высокой валентности.

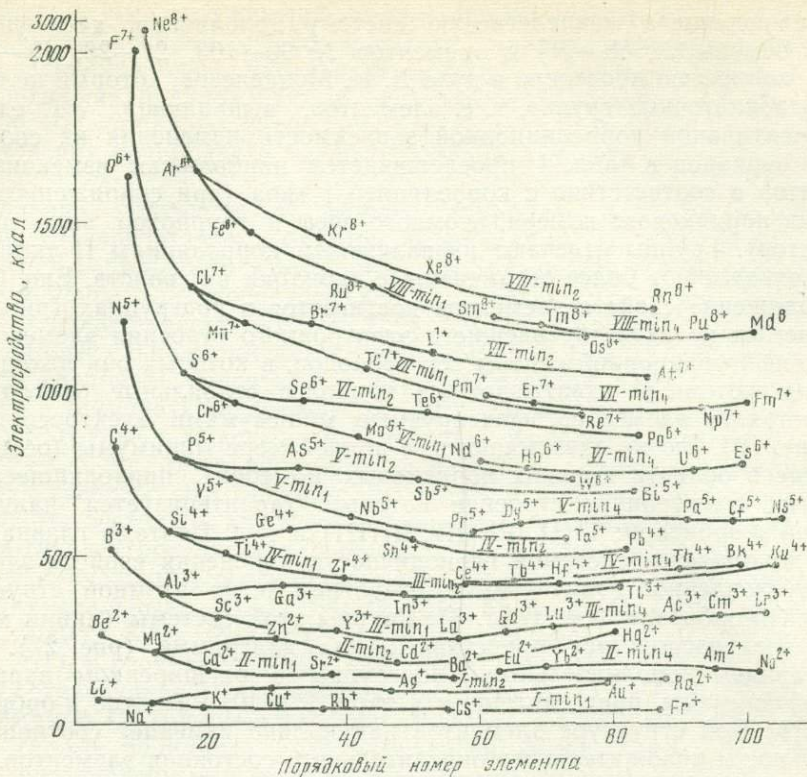


Рис. 26. Подгруппы химических элементов главной периодической системы (см. табл. 4 и 13) — линии минимумов электросродства (см. рис. 10)

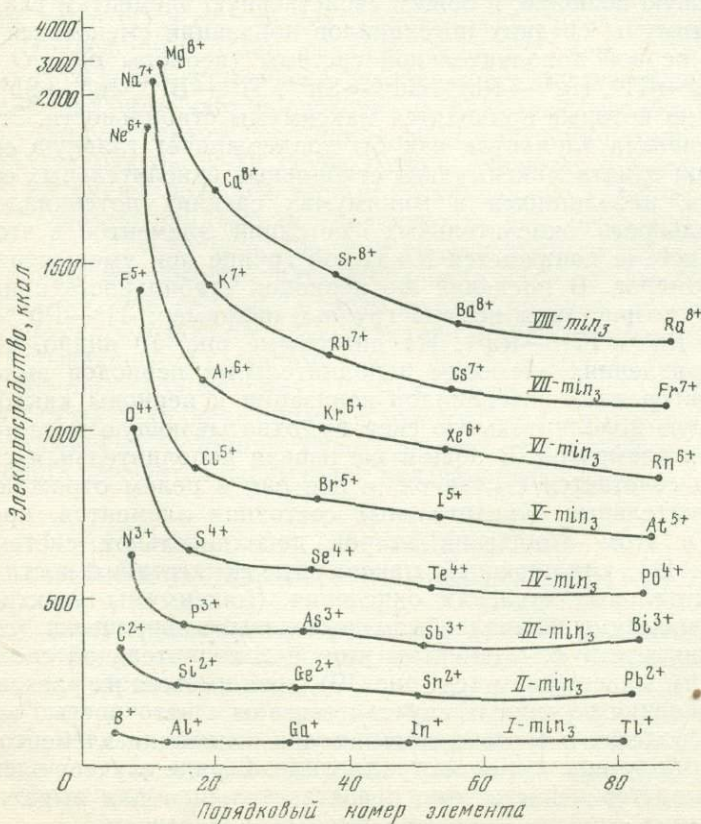


Рис. 27. Группы химических элементов первой дополнительной системы элементов (см. табл. 8 и 13) — линии минимумов электросродства (см. рис. 10)

Таблица 12

Общая (комплексная) периодическая система элементов, охватывающая их минимальные (min) и максимальные (max) позиции

74

Эк- стрем- мум	Период Группа	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
max ₁	K	1 H ⁺	2 He ²⁺	3 Li ³⁺	4 Be ⁴⁺	5 B ⁵⁺	6 C ⁶⁺	7 N ⁷⁺	8 O ⁸⁺
min ₁	L	3 Li ⁺	4 Be ²⁺	5 B ³⁺	6 C ⁴⁺	7 N ⁵⁺	8 O ⁶⁺	9 F ⁷⁺	10 Ne ⁸⁺
min ₃	pL	5 B ⁺	6 C ²⁺	7 N ³⁺	8 O ⁴⁺	9 F ⁵⁺	10 Ne ⁶⁺	11 Na ⁷⁺	12 Mg ⁸⁺
max ₁	pL—M	9 F ⁺	10 Ne ²⁺	11 Na ³⁺	12 Mg ⁴⁺	13 Al ⁵⁺	14 Si ⁶⁺	15 P ⁷⁺	16 S ⁸⁺
min ₁	M	11 Na ⁺	12 Mg ²⁺	13 Al ³⁺	14 Si ⁴⁺	15 P ⁵⁺	16 S ⁶⁺	17 Cl ⁷⁺	18 Ar ⁸⁺
min ₃	pM	13 Al ⁺	14 Si ²⁺	15 P ³⁺	16 S ⁴⁺	17 Cl ⁵⁺	18 Ar ⁶⁺	19 K ⁷⁺	20 Ca ⁸⁺
max ₁	pM—N ₁	17 Cl ⁺	18 Ar ²⁺	19 K ³⁺	20 Ca ⁴⁺	21 Sc ⁵⁺	22 Ti ⁶⁺	23 V ⁷⁺	24 Cr ⁸⁺
min ₁	N ₁ *	19 K ⁺	20 Ca ²⁺	21 Sc ³⁺	22 Ti ⁴⁺	23 V ⁵⁺	24 Cr ⁶⁺	25 Mn ⁷⁺	26 Fe ⁸⁺
—	N ₁ —N ₂	25 Mn ⁺	26 Fe ²⁺						
max	N ₂	27 Co ⁺	28 Ni ²⁺	29 Cu ³⁺	30 Zn ⁴⁺	31 Ga ⁵⁺	32 Ge ⁶⁺	33 As ⁷⁺	34 Se ⁸⁺
min ₂	N ₃	29 Cu ⁺	30 Zn ²⁺	31 Ga ³⁺	32 Ge ⁴⁺	33 As ⁵⁺	34 Se ⁶⁺	35 Br ⁷⁺	36 Kr ⁸⁺

Таблица 12 (продолжение)

Эк- стре- мум	Группа Период	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
min ₃	pN	31 Ga ⁺	32 Ge ²⁺	33 As ³⁺	34 Se ⁴⁺	35 Br ⁵⁺	36 Kr ⁶⁺	37 Rb ⁷⁺	38 Sr ⁸⁺
max ₁	pN—O ₁	35 Br ⁺	36 Kr ²⁺	37 Rb ³⁺	38 Sr ⁴⁺	39 Y ⁵⁺	40 Zr ⁶⁺	41 Nb ⁷⁺	42 Mo ⁸⁺
min ₁	O ₁	37 Rb ⁺	38 Sr ²⁺	39 Y ³⁺	40 Zr ⁴⁺	41 Nb ⁵⁺	42 Mo ⁶⁺	43 Tc ⁷⁺	44 Ru ⁸⁺
—	O ₁ —O ₂	43 Tc ⁺	44 Ru ²⁺						
max	O ₂	45 Rh ⁺	46 Pd ²⁺	47 Ag ³⁺	48 Cd ⁴⁺	49 In ⁵⁺	50 Sn ⁶⁺	51 Sb ⁷⁺	52 Te ⁸⁺
min ₂	O ₃	47 Ag ⁺	48 Cd ²⁺	49 In ³⁺	50 Sn ⁴⁺	51 Sb ⁵⁺	52 Te ⁶⁺	53 I ⁷⁺	54 Xe ⁸⁺
min ₃	pO	49 In ⁺	50 Sn ²⁺	51 Sb ³⁺	52 Te ⁴⁺	53 I ⁵⁺	54 Xe ⁶⁺	55 Cs ⁷⁺	56 Ba ⁸⁺
max ₁	pO—P ₁	53 I ⁺	54 Xe ²⁺	55 Cs ³⁺	56 Ba ⁴⁺	57 La ⁵⁺	58 Ce ⁶⁺	59 Pr ⁷⁺	60 Nd ⁸⁺
min ₁	P ₁	55 Cs ⁺	56 Ba ²⁺	57 La ³⁺	58 Ce ⁴⁺	59 Pr ⁵⁺	60 Nd ⁶⁺	61 Pm ⁷⁺	62 Sm ⁸⁺
max ₄	F ₁ —1P ₁		61 Pm ²⁺	62 Sm ³⁺	63 Eu ⁴⁺	64 Gd ⁵⁺	65 Tb ⁶⁺	66 Dy ⁷⁺	67 Ho ⁸⁺
min ₄	1P ₁		63 Eu ²⁺	64 Gd ³⁺	65 Tb ⁴⁺	66 Dy ⁵⁺	67 Ho ⁶⁺	68 Er ⁷⁺	69 Tm ⁸⁺
min ₄	1P ₁ —2P ₁		68 Er ²⁺	69 Tm ³⁺	70 Yb ⁴⁺	71 Lu ⁵⁺	72 Hf ⁶⁺	73 Ta ⁷⁺	74 W ⁸⁺

Таблица 12 (окончание)

Эк- стре- мум	Группа Период	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
min ₁	2P ₁		70 Yb ²⁺	71 Lu ³⁺	72 Hf ⁴⁺	73 Ta ⁵⁺	74 W ⁶⁺	75 Re ⁷⁺	76 Os ⁸⁺
—	2P ₁ —P ₂	75 Re ⁺	76 Os ²⁺						
max	P ₂	77 Ir ⁺	78 Pt ²⁺	79 Au ³⁺	80 Hg ⁴⁺	81 Tl ⁵⁺	82 Pb ⁶⁺	83 Bi ⁷⁺	84 Po ⁸⁺
min ₂	P ₃	79 Au ⁺	80 Hg ²⁺	81 Tl ³⁺	82 Pb ⁴⁺	83 Bi ⁵⁺	84 Po ⁶⁺	85 At ⁷⁺	86 Rn ⁸⁺
min ₃	pP	81 Tl ⁺	82 Pb ²⁺	83 Bi ³⁺	84 Po ⁴⁺	85 At ⁵⁺	86 Rn ⁶⁺	87 Fr ⁷⁺	88 Ra ⁸⁺
max ₁	pP—Q ₁	85 At ⁺	86 Rn ²⁺	87 Fr ³⁺	88 Ra ⁴⁺	89 Ac ⁵⁺	90 Th ⁶⁺	91 Pa ⁷⁺	92 U ⁸⁺
min ₁	Q ₁	87 Fr ⁺	88 Ra ²⁺	89 Ac ³⁺	90 Th ⁴⁺	91 Pa ⁵⁺	92 U ⁶⁺	93 Np ⁷⁺	94 Pu ⁸⁺
max ₄	Q ₁ —1Q ₁		93 Np ²⁺	94 Pu ³⁺	95 Am ⁴⁺	96 Cm ⁵⁺	97 Bk ⁶⁺	98 Cf ⁷⁺	99 Es ⁸⁺
min ₄	1Q ₁		95 Am ²⁺	96 Cm ³⁺	97 Bk ⁴⁺	98 Cf ⁵⁺	99 Es ⁶⁺	100 Fm ⁷⁺	101 Md ⁸⁺
max ₄	1Q ₁ —2Q ₁		100 Fm ²⁺	101 Md ³⁺	102 No ⁴⁺	103 Lr ⁵⁺	104 Ku ⁶⁺	105 Ns ⁷⁺	106
min ₄	2Q ₁		102 No ²⁺	103 Lr ³⁺	104 Ku ⁴⁺	105 Ns ⁵⁺	106	107	108

ствующие конфигурационным основам периодов, рассмотренным выше. Фактически же элементы, отвечающие максимумам электросродства (периоды $pL-M$, $pM-N_1$, $pN-O_1$, $pO-P_1$ и $pP-Q_1$ и др.), проявляют более сильные тенденции к образованию отрицательных групповых валентностей, особенно в первых группах (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , At^- и др.).

В табл. 13 дано подразделение периодов в соответствии с экстремальной позицией (минимальной или максимальной) составляющих их элементов (по рис. 10). Разделение элементов на подгруппы представлено в табл. 13, в которой подгруппы отвечают линиям экстремумов (максимумов и минимумов) электросродства (см. рис. 26—28), представляя ряды определенных окислительных состояний элементов — метастабильных (максимумы обозначены символами $\max_1—\max_4$) и стабильных (минимумы обозначены символами $\min_1—\min_4$). Корреляция электросродства выявила двойственное положение ряда элементов, входящих не в одну, а в две подгруппы, что отражает сближение свойств элементов родственных подгрупп (\min_1 и \min_2 , \max_1 и \max_2 , см. табл. 13) при уменьшении порядкового номера элементов. Элементы подгрупп I- \min_2 и II- \min_2 формально не находятся в минимумах, отвечая пологим максимумам относительно элементов I- \min_1 и II- \min_1 подгрупп. Однако в целом все эти элементы (I- $\min_{1,2}$ и II- $\min_{1,2}$) занимают в общем минимальную позицию, что отражает стабильность их положительного окислительного состояния. Подгруппы I- \min_2 и II- \min_2 , объединяющие такие, казалось бы, различные элементы, как $Li^+—Na^+—Cu^+$ или $Be^{2+}—Mg^{2+}—Zn^{2+}$, оправданны сходством элементов по внешнему электронному строению: $Li (2s^1) — Na (3s^1) — Cu (4s^1)$; $Be (2s^2) — Mg (3s^2) — Zn (4s^2)$. Различие входящих в них элементов определяется неодинаковой конфигурационной основой периодов: оболочки благородных газов для Li , Na , Be , Mg и оболочки $3s^23p^63d^3$ (палладиевый тип) для Cu и Zn . Следовательно, в основе выделения таких подгрупп лежит то же допущение, что и при выделении подгрупп, объединяющих $B—Al—Ga$ (III- \min_2); $C—Si—Ge$ (IV- \min_2); $N—P—As$ (V- \min_2); $O—S—Se$ (VI- \min_2); $F—Cl—Br$ (VII- \min_2); $Ne—Ar—Kr$ (VIII- \min_2). Приведем для примера данные по элементам подгруппы VI- \min_2 (в скобках приведена конфигурационная основа периодов, к которым принадлежат элементы): кислород $2s^22p^4 (1s^2) —$ сера $3s^23p^4 (2s^22p^6) —$ селен $4s^24p^4 (3s^22p^63d^{10}) —$ теллур $5s^25p^4 (4s^24p^64d^{10}) —$ полоний $6s^26p^4 (5s^25p^65d^{10})$. Таким образом, подгруппы этого типа (\min_2 в табл. 13) объединяют элементы, сходные по наименованию внешних орбиталей, но различные по конфигурационной основе периодов. Иной тип представляют подгруппы, обозначенные в табл. 13 символом \min_1 , выдержанные по конфигурационной основе периодов, но в них могут объединяться элементы с различным строением внешних электронных оболочек, например (III- \min_1): бор $2s^22p^1 (1s^2) —$ алюминий $3s^23p^1 (2s^12p^6) —$ скандий $3d^14s^2 (3s^23p^6) —$ иттрий $4d^15s^2 (4s^24p^6) —$ лантан $5d^16s^2 (5s^25p^6)$. Подгруппы типа \min_1 объединены в табл. 13 с подгруппами элементов \min_4 для удобства сведения в таблицу (по свойствам элементы подгрупп \min_1 и \min_4 отчетливо различаются, см. рис. 26—28).

Подгруппы типа \min_2 охватывают в первых четырех группах относительно неоднородные элементы: $(Li, Na) — (Cu, Ag, Au)$, $(Be, Mg) — (Zn, Cd, Hg)$, $(B, Al) — (Ga, In, Tl)$, $(C, Si) — (Ge, Sn, Pb)$, но именно выделением этих подгрупп подчеркиваются важные для геохимии связи между петрогенными (Na, Mg, Al, Si) и рудогенными химическими элементами (Cu, Zn, Sn, Pb и др.). Так, в подгруппу I- \min_2 объединяются натрий и медь, геохимические связи между которыми особенно ярко выражены. В I и II группах в табл. 13 с элементами подгрупп \min_2 объединены сходные с ними подгруппы элементов $Mn^+—Tc^+—Re^+$, $Co^+—Rh^+—Ir^+$ (нестабильные окислительные состояния) и $Fe^{2+}—Ru^{2+}—Os^{2+}$, $Ni^{2+}—Pd^{2+}—Pt^{2+}$.

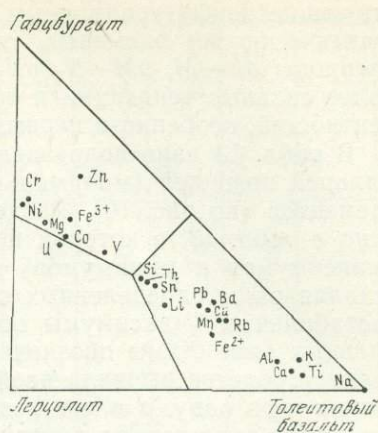
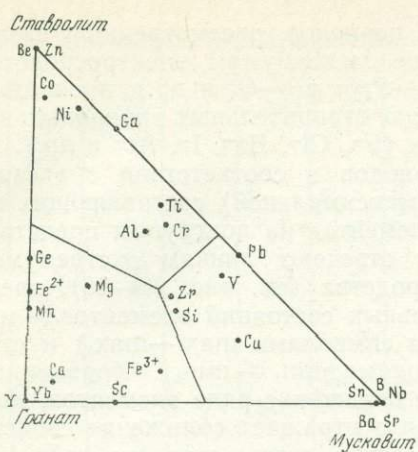


Рис. 29. Типичное распределение элементов-примесей между ставролитом, гранатом и мусковитом в метаморфических сланцах [85]

Рис. 30. Схема распределения химических элементов между различными типами перидотитов и основными породами (данные по срединно-океаническим хребтам [36])

В большинстве подгрупп прослеживается монотонное изменение химических свойств элементов, но в отдельных подгруппах намечаются экстремальные соотношения (II-min₂, III-min₂, IV-min₂). Так, в подгруппе II-min₂ (Be²⁺—Mg²⁺—Fe²⁺—Ni²⁺—Zn²⁺—Ru²⁺ и др.) намечается экстремум второго порядка (максимум), приходящийся на Zn²⁺, так что подгруппа разбивается на два ряда элементов — более кислотные Be²⁺—Zn²⁺ и элементы с более основными свойствами Mg²⁺—Ni²⁺, к которым может быть отнесен также Co²⁺, занимающий промежуточное положение между железом и никелем. Подчеркнутая этими соотношениями аналогия свойств бериллия и цинка важна для понимания геохимических особенностей поведения этих элементов. Бериллий и цинк проявляют сильную тенденцию к образованию тетраэдрической атомной конфигурации при вхождении в силикаты (фенакит Be₂SiO₄, виллемит Zn₂SiO₄), противопоставляясь в этом отношении магнию и железу, входящим в обычных условиях в силикаты в шестерной координации — оливин (Mg, Fe)₂SiO₄. Четверная координация бериллия и цинка характерна для многих минералов: BeO, ZnO, BeAl₂O₄, Be₃Al₂Si₆O₁₈, Mn₈[BeSiO₄]₆S₂, (Mn, Fe)₈[BeSiO₄]₆S₂, Zn₄Si₂O₇(OH)₂·H₂O. Минералы, в которых наиболее легко реализуется четверная координация цинка и бериллия, являются концентраторами этих элементов. К таким относится, например, ставролит. На диаграмме (рис. 29) приведено типичное распределение элементов-примесей между ставролитом, гранатом и мусковитом в метаморфических сланцах [85]. Оно показывает, что бериллий и цинк полностью сконцентрировались в ставролите, который относительно обогащен также кобальтом и никелем, а железо и магний сконцентрировались в гранате. Итак, намечается следующее распределение элементов в рассматриваемой подгруппе: Be, Zn—Co, Ni—Mg, Fe, намечающее их парагенезисы [80]. Типичен также парагенезис магния с никелем, определяющий совместное накопление этих элементов в наиболее ультраосновных изверженных породах (дунитах и перидотитах) совместно с хромом. Диаграмма (рис. 30) намечает распределение химических элементов между ультраосновными (гарцбургитами и лерцолитами) и основными породами срединных океанических хребтов [36]. Согласно диаграмме, элементы рассматриваемой группы образуют такой ряд понижения относительной тенденции накапливаться в составе ультраосновных пород: Ni²⁺—Mg²⁺—Co²⁺—Fe²⁺; типичная для них ас-

социация магния, никеля и кобальта отчетливо противопоставляется двухвалентному железу, которое накапливается в составе основных пород. Эти соотношения доказываются петрохимически исчезновением из состава ультрабазитов никеля и кобальта (а также хрома) при повышении их железистости [141].

Подгруппы стабильных окислительных состояний элементов (min в табл. 13) соответствуют подгруппам элементов, обсуждавшимся выше (см. табл. 10). Остановимся на некоторых подгруппах элементов в метастабильных окислительных состояниях (max в табл. 13). В I группе выделяется ряд элементов (подгруппа I—max₁) H⁺—F⁺—Cl⁺—Br⁺—I⁺—At⁺, в структуре которых недостает одного электрона до завершения оболочки благородных газов. Этот ряд не является полностью метастабильным; стабильность соответствующего ему положительного окислительного состояния элементов нарастает при уменьшении порядкового номера элементов, как можно судить по термодинамическим свойствам газообразных окислов (ΔH°_{298} и ΔZ°_{298} , ккал): Cl₂O (+18,1, +21,6), F₂O (—4,4 —0,3), H₂O (—57,8, —54,6). Во II группе максимумы средних потенциалов ионизации приходятся на благородные газы (II—max₁), в III группе — на щелочные металлы (III—max₁), в IV — на щелочноземельные металлы (IV—max₁) и т. д. (V—max₁, VI—max₁, VII—max₁ и VIII—max₁). Все эти максимумы наиболее ярко выражены, соответствуя глубоким минимумам электросродства и средних потенциалов ионизации (I—min₁, II—min₁, III—min₁ и др.).

Таким образом, непосредственные химические свойства элементов во всевозможных степенях их окисления охватываются тремя периодическими системами — главной и двумя дополнительными. Объединенная система (см. табл. 12 и 13, рис. 10) отражает закономерные взаимоотношения элементов, находящихся в стабильных и нестабильных положительных степенях окисления, равных номерам их групп. Значение выделяемых подгрупп химических элементов определяется прежде всего характером соответствующих им экстремумов на диаграмме рис. 10 и соответствующих диаграммах на рис. 2—9 каждой группы.

Группа одновалентных элементов характеризуется рядами минимумов, приходящимися на щелочные металлы подгруппы I-s (наиболее глубокие минимумы, составляющие нижний ряд) и элементы подгруппы I-p: Tl⁺, In⁺, Ga⁺, Al⁺, V⁺ (второй ряд минимумов). Элементы I-s₁ и I-s₂ подгрупп находятся в рядах неэкстремальных элементов. Максимумы приходятся на элементы, которые нестабильны или ограниченно стабильны в положительном одновалентном состоянии — F⁺, Cl⁺, Br⁺, I⁺, At⁺ (верхний ряд максимумов) и Cu⁺, Ag⁺, Au⁺ (нижний ряд максимумов). В соответствии с этим строением наиболее стабильны в одновалентном состоянии щелочные металлы, затем элементы подгруппы I-p (Tl⁺, In⁺, Ga⁺, Al⁺), перечисленные в порядке понижения «глубины» минимумов, что коррелируется с последовательным уменьшением стабильности данного окислительного состояния. Наиболее глубокие минимумы приходятся на щелочные элементы, что объясняется их большими атомными объемами и спецификой электронной конфигурации: наличием у атомов одного валентного электрона, расположенного на большом расстоянии от ядра и хорошо защищенного от него электронной конфигурацией инертного газа [35]. К щелочным металлам непосредственно примыкает одновалентный таллий. Глубокий минимум характеризует стабильность одновалентного таллия и сближает его свойства со свойствами щелочных металлов. Таллий помещался в одну группу со щелочными металлами еще в прошлом веке до открытия Д. И. Менделеевым периодического закона, например в систематике элементов Д. А. Р. Ньюлендса: Li—Na—K—Cu—Rb—Ag—Cs—Tl [35, с. 83]. В группе двухвалентных металлов наиболее глубокие минимумы приходятся на щелочноземельные элементы: Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺,

Ra^{2+} , с чем связана особенно высокая их стабильность в химических соединениях. Ряд максимумов приходится на медь, серебро и золото. Соответствующие им минимумы — Zn , Cd , Hg . Намечаются также вторые ряды минимумов — Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} (стабильные состояния) и максимумов — благородные газы (нестабильные состояния). Остальные неэкстремальные двухвалентные элементы занимают положение, определяемое перечисленными экстремумами, например: Ca^{2+} (минимум) — Sc^{2+} , Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} — Cu^{2+} (максимум). В других группах также минимумы приходятся на элементы в наиболее стабильных степенях окисления, соответствующих подгруппам: V^{3+} — Al^{3+} — Sc^{3+} — As^{3+} — Y^{3+} — Sb^{3+} — La^{3+} — Lu^{3+} — Bi^{3+} — Ac^{3+} (III группа); C^{4+} — Si^{4+} — Ti^{4+} — Ge^{4+} — Zr^{4+} — Sn^{4+} — Ce^{4+} — Hf^{4+} — Pb^{4+} — Th^{4+} (IV группа); N^{5+} — P^{5+} — V^{5+} — As^{5+} — Nb^{5+} — Sb^{5+} — Ta^{5+} — Bi^{5+} (V группа); S^{6+} — Cr^{6+} — Se^{6+} — Mo^{6+} — Te^{6+} — W^{6+} — Po^{6+} (VI группа) и др. В VIII группе в минимумах находятся осмий, рутений и железо. Последовательность перечисления этих элементов отвечает повышению средних потенциалов ионизации и уменьшению глубины минимумов, что коррелируется с понижением их стабильности в высшей положительной валентности. В химических соединениях этих элементов высшая валентность у железа отсутствует и проявляется у осмия (OsO_4) и в меньшей мере у рутения. Второй ряд минимумов среднего потенциала ионизации в этой группе представлен неметаллами — благородными газами, имеющими обычно нулевую валентность.

В VII группе стабильность высших степеней окисления проявляется у металлов, составляющих минимумы (Mn^{7+} , Tc^{7+} , Re^{7+}).

В VI группе металлы и неметаллы, составляющие минимумы, представлены в равной мере отрицательными и положительными групповыми валентностями. В экстремальном ряду неметаллов средний потенциал ионизации нарастает в последовательности $Po^{6+} < Te^{6+} < Se^{6+} < S^{6+} \ll O^{6+}$, что коррелируется с понижением стабильности их положительного окислительного состояния. Кислород в такой степени окисления полностью неустойчив.

ПОЛОЖЕНИЕ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ В НЕЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ

В общей (комплексной) периодической системе, охватывающей минимальные и максимальные позиции химических элементов, вполне определенное (фиксированное) положение имеют и все другие элементы в произвольных (неэкстремальных) степенях окисления, причем свойства их являются промежуточными между элементами, занимающими минимальные и максимальные позиции (см. рис. 2—9). Это относится к элементам в стабильных и нестабильных степенях окисления, причем обычно стабильность окисления элементов тем выше, чем ближе они расположены к минимумам (предельно стабильным окислительным состояниям). Неэкстремальные элементы в периодической системе составляют промежуточные ряды, в которых свойства элементов последовательно изменяются с приближением к элементам, имеющим максимумы и минимумы (периоды в табл. 12 и 13).

Другим аспектом позиции элементов на диаграмме (см. рис. 10) является подразделение их на ряды по отношению к экстремумам, которые соответствуют «переломам» изовалентных корреляционных зависимостей. По отношению к минимумам различаются доэкстремальные ряды элементов (их средние потенциалы ионизации находятся в обратной зависимости от их порядковых номеров) и послеэкстремальные ряды с прямой корреляцией.

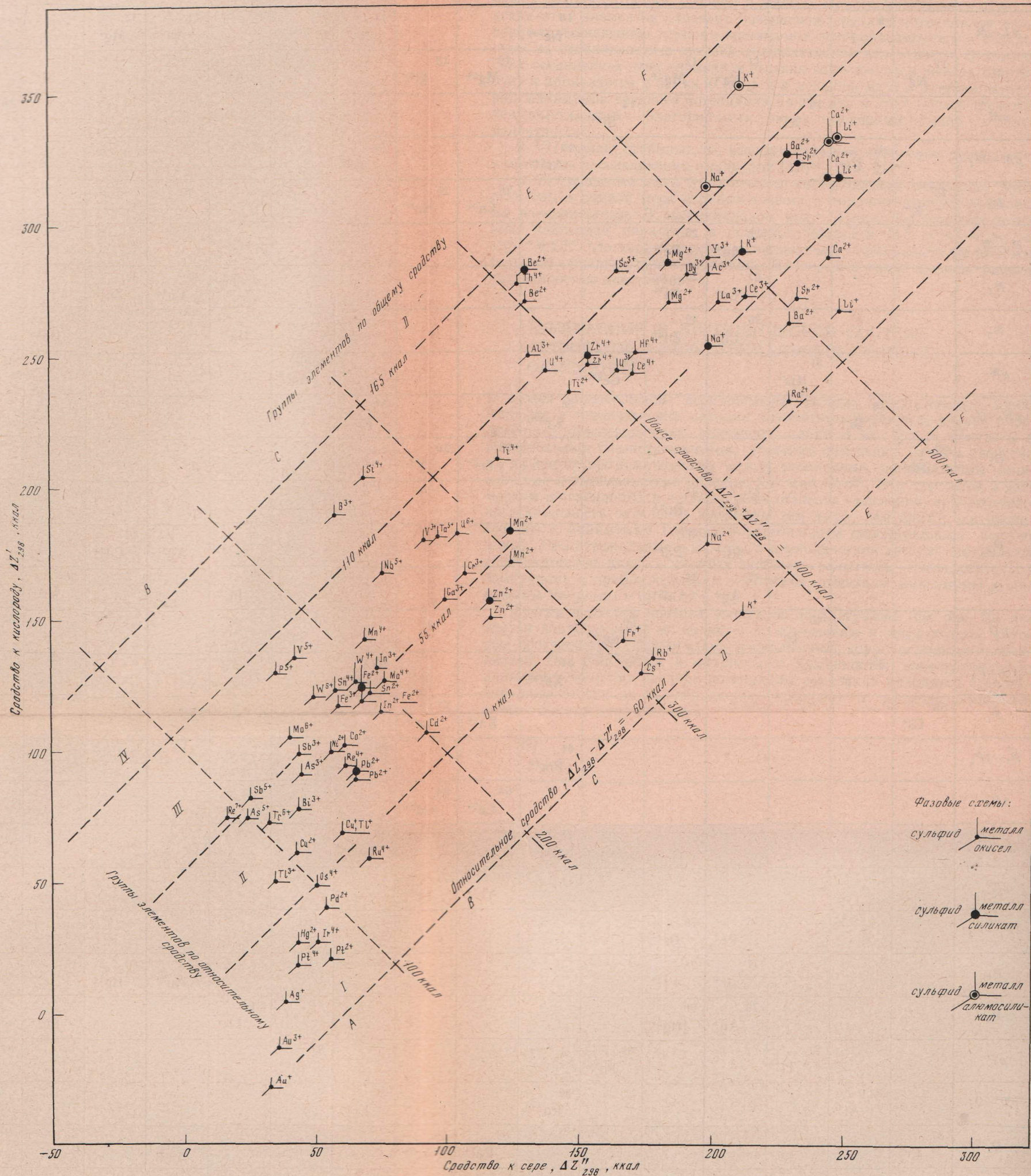


Рис. 40. Систематика химических элементов (в твердом состоянии) по их средству к кислороду (O_2 , газ) и сере (S_2 , газ) в стандартных условиях (по табл. 17 и 18)

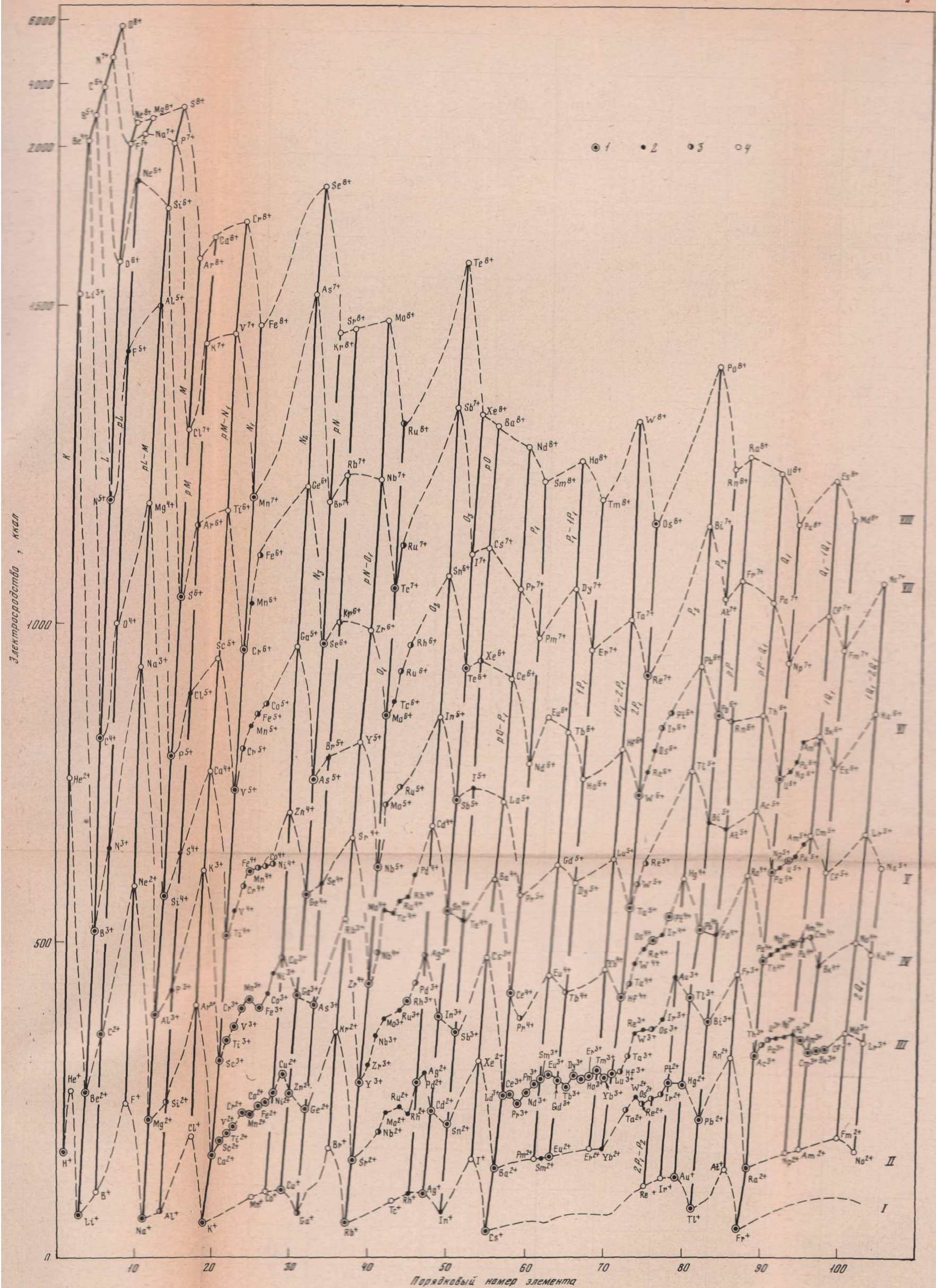
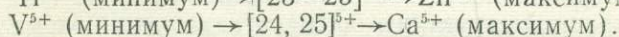
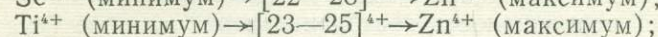
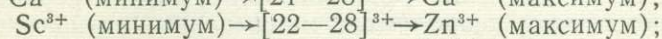
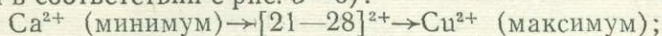


Рис. 31. Общая периодическая система химических элементов различных степеней окисления
 1 — обычных в химических соединениях; 2 — относительно редких; 3 — очень редких; 4 — неизвестных в химических соединениях

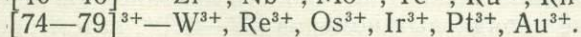
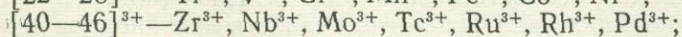
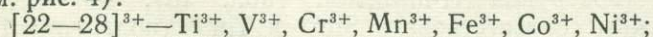
В числе групповых (см. табл. 13) элементов только некоторые занимают такое промежуточное положение, не отвечая минимумам средних потенциалов ионизации. К таким элементам относятся $\text{Cu}^+—\text{Ag}^+—\text{Au}^+$, $\text{Zn}^{2+}—\text{Cd}^{2+}—\text{Hg}^{2+}$ и ряд других, находящихся в рядах элементов негрупповой валентности, благодаря чему свойства их являются промежуточными между свойствами экстремальных элементов. Например, выделяются такие ряды элементов, занимающих промежуточную позицию (указываются порядковые номера элементов): $[21—29]^{2+}$, $[22—28]^{3+}$, $[23—25]^{4+}$, $[24, 25]^{5+}$. В каждом ряду свойства закономерно изменяются от элемента, занимающего минимальное положение, в направлении элемента, отвечающего максимуму (указаны реальные максимумы в соответствии с рис. 3—6):



Типичным примером является ряд $[21—29]^{2+}$. Вдоль него прослеживается закономерное изменение химических свойств элементов в соответствии с их положением между Ca^{2+} (20), занимающим минимальную позицию, и Cu^{2+} (29), которая отвечает максимуму среднего потенциала ионизации: Sc^{2+} , Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . В этом ряду последовательно нарастают электросродство, поляризационные свойства и сродство к сере относительно сродства к кислороду (с максимумом всех этих свойств, приходящимся на медь). Следует особенно подчеркнуть максимальное положение меди, которую В. Гольдшmidt выбрал в качестве эталона перечисленных выше свойств, назвав родственные ей элементы халькофильными. Рассмотренные элементы образуют ряд последовательного нарастания халькофильности, меру которой представляет диаграмма на рис. 3. Изменение свойств элементов настолько значительно, что этот ряд можно подразделить на два семейства элементов с промежуточным положением железа (Sc , Ti , V , Cr , Mn , Fe) $^{2+}$ и (Fe , Co , Ni , Cu) $^{2+}$. Первое объединяет оксифильные элементы, концентрирующиеся в окислах и силикатах, второе — сульфурофильные (халькофильные) элементы, концентрирующиеся в составе сульфидов.

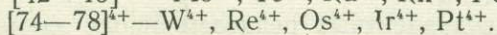
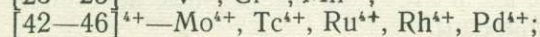
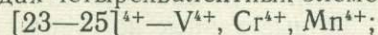
Двухвалентные элементы $[43—47]^{2+}$ по своему положению в системе элементов и свойствам расположены между стронцием (42) и серебром (47)— Tc^{2+} , Ru^{2+} , Rh^{2+} , Pd^{2+} , Ag^{2+} , причём на серебро приходится максимум (см. рис. 3). Аналогичны соотношения свойств элементов в ряду $[75—78]^{2+}—\text{Re}^{2+}$, Os^{2+} , Ir^{2+} , Pt^{2+} с последовательным приближением их свойств к свойствам полностью нестабильного двухвалентного золота, которое отвечает максимуму электросродства.

Промежуточные ряды трехвалентных элементов, расположенные между подгруппами, также представляют большое разнообразие (см. рис. 4):



Учитывая свойства смежных элементов, можно заключить, что во всех этих рядах элементы перечисляются в порядке усиления их кислотных свойств и халькофильности. При этом понижается стабильность положительного окислительного состояния вследствие приближения их к максимумам электросродства.

Аналогичные закономерности прослеживаются и в промежуточных рядах четырехвалентных элементов (см. рис. 5):



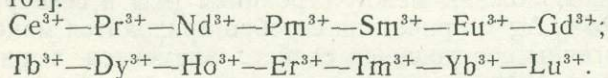
К этим рядам относятся многие элементы, четырехвалентное состояние

которых широко представлено в химических соединениях: Mn^{4+} , Mo^{4+} , W^{4+} и др.

Промежуточные ряды элементов сильно различаются по диапазону изменения свойств элементов. Примером широкого диапазона изменения свойств элементов является ряд $[22-28]^{3+}$, в котором при увеличении порядкового номера последовательно нарастает электросродство элементов и в общем понижается стабильность соответствующего окислительного состояния: Sc^{3+} (минимум электросродства) — Ti^{3+} — V^{3+} — Cr^{3+} — Mn^{3+} — Fe^{3+} — Co^{3+} — Ni^{3+} — Cu^{3+} — Zn^{3+} (максимум).

В качестве примера изменения свойств элементов узкого диапазона в той же III группе рассмотрим промежуточные ряды элементов $[58-63]^{3+}$ и $[65-70]^{3+}$ подгрупп III- ds_f . Главными элементами в этой подгруппе являются La^{3+} , Gd^{3+} и Lu^{3+} , занимающие в разных периодах (P_1 , $1P_1$ и $2P_1$ соответственно) теоретически минимальные позиции; положение их отражает периодичность повторения через каждые 7 номеров (57—64—71) электронной структуры $5d^16s^2$, тогда как элементы рассматриваемых промежуточных рядов $[58-63]^{3+}$ и $[65-70]^{3+}$ отличаются иной электронной структурой $5d^06s^2$ [18, с. 20]. В трехвалентном состоянии рассматриваемые элементы являются аналогами лантана $[58-63]^{3+}$ (легкие редкоземельные элементы) и гадолиния $[65-70]^{3+}$ (тяжелые редкоземельные элементы, отличающиеся более кислотными свойствами). Различия этих двух рядов редкоземельных элементов выявляются при сопоставлении величин их ионных радиусов (в Å): $Ce^{3+} - 1,02$, $Pr^{3+} - 1,00$, $Nd^{3+} - 0,99$, $Pm^{3+} - 0,98$, $Sm^{3+} - 0,97$, $Eu^{3+} - 0,96$, $Gd^{3+} - 0,92$, $Dy^{3+} - 0,91$, $Ho^{3+} - 0,89$, $Er^{3+} - 0,87$, $Tm^{3+} - 0,89$, $Yb^{3+} - 0,85$. В этих рядах элементов их ионные радиусы укладываются в небольшие диапазоны между лантаном $La^{3+} - 1,04$ и гадолинием $Gd^{3+} - 0,94$ $[58-63]^{3+}$ и между гадолинием и лютецием $Lu^{3+} - 0,84$ $[65-70]^{3+}$. Вариации других свойств этих элементов также невелики, и они $[58-71]^{3+}$ объединяются под названием лантаноидов.

Еще с прошлого века проводятся тщательные исследования закономерностей изменения свойств лантаноидов. Интересные результаты были получены В. Клеммом, который показал, что в ряду этих элементов La^{3+} , Cd^{3+} и Lu^{3+} занимают предпочтительные положения и в целом намечается такая система соответствия свойств лантаноидов [134, с. 101]:



В этой системе впервые было подчеркнуто соответствие свойств Sm^{3+} и Tm^{3+} . На основе периодической системы (см. табл. 13, рис. 10) теоретические соотношения свойств лантаноидов устанавливаются определенно и однозначно: минимальные позиции в ряду этих элементов занимают $La^{3+} - Gd^{3+} - Lu^{3+}$ (подгруппа III- min_4 , см. табл. 13), максимумы электросродства должны соответствовать Sm^{3+} и Tm^{3+} (подгруппа III- max_4). Следовательно, нарастание кислотных свойств лантаноидов должно происходить в интервале порядковых номеров $[57-62]^{3+}$, затем понижаться $[62-64]^{3+}$ и вновь возрастать $[64-69]^{3+}$ с последующим понижением $[69-71]^{3+}$. Достаточно точные данные по сродству к электрону [32] и по потенциалам ионизации [120] лантаноидов отсутствуют, и обрисованная теоретическая схема подтверждается фактическим материалом только в общих чертах и с отклонениями (см. рис. 4).

Закономерность изменения свойств актиноидов $[90-103]^{3+}$ определяется минимальным положением Ac^{3+} , Cm^{3+} и Lr^{3+} (подгруппа III- min_4) и максимальным — Pu^{3+} и Md^{3+} . Точные данные по свойствам этих элементов еще более ограничены.

Перейдем к рассмотрению двухвалентных редкоземельных элементов. Согласно общей структуре II группы периодической системы

(см. табл. 13), минимальные позиции в ней занимают Eu^{2+} и Yb^{2+} (подгруппа II- min_4), а максимальные — Pr^{2+} и Er^{2+} (подгруппа II- max_4). Прометию и эрбию, следовательно, должны соответствовать максимумы нестабильности двухвалентного состояния редких земель. Стабильные двухвалентные состояния можно ожидать у элементов, смежных с европием и иттербием. Действительно, как показали исследования В. Ноддака и А. Брюкля [134, с. 114] по измерению восстановительных потенциалов редких земель, относительная восстанавливаемость их до двухвалентного состояния характеризуется такими значениями (в %): $\text{Eu}=90$, $\text{Yb}=80$, $\text{Sm}=70$, $\text{Gd}=15$, Ce , Pr , Nd , $\text{La}=4-5$. По этим данным, наиболее легко восстанавливаются элементы, отвечающие минимуму электросродства (европий и иттербий), и элементы, смежные с европием, — самарий и гадолиний. Этими данными дополнительно обрисовывается достаточно глубокий минимум, приходящийся во II группе на элементы с порядковыми номерами 62 (Sm^{2+}) — 63 (Eu^{2+}) — 64 (Gd^{2+}). Приведенная количественная оценка способности редких земель к восстановлению до двухвалентного состояния очень важна. Она показывает, что по этой способности европий значительно превосходит все другие редкие земли и в том числе смежные с ними — самарий и гадолиний. Это дает ключ к пониманию того, что именно один европий, а не совместно с самарием и гадолинием фракционируется в ряду редких земель в ходе магматической дифференциации в восстановительных условиях (см. рис. 13 и 14). С другой стороны, В. Ноддак и А. Брюкль выявили способность всех редких земель переходить в двухвалентное состояние, определив только количественное различие между ними.

Общая схема расположения промежуточных рядов химических элементов в периодической системе представлена на диаграмме (рис. 31). В этих промежуточных рядах показаны химические элементы в стабильных степенях окисления [35], причем отражены только положительные валентности с подразделением их на обычные в химических соединениях, относительно редкие и очень редкие. Кроме того, нанесены элементы, определяющие структуру периодической системы, занимающие в ней минимальные и максимальные позиции, безотносительно к представительности их валентностей в химических соединениях. Диаграмма представляет основу для сопоставления химических элементов по такому важному и непосредственному свойству, как электросродство. Выше элементы сопоставлялись по этой величине на основе изовалентных корреляций (см. рис. 2—9). Диаграмма (см. рис. 31) раскрывает возможности сопоставления их в различных валентных состояниях и подчеркивает основные закономерности периодического изменения их свойств. Она может быть положена в основу геохимической систематики элементов по электросродству, расчетные величины которого приведены в табл. 14 (в соответствии с рис. 31). Эта величина является универсальной, она позволяет по единой шкале сопоставлять элементы различной химической природы, что важно для дальнейшего рассмотрения поведения химических элементов в процессах петрогенезиса и рудообразования.

ПРОБЛЕМА ПОЛОЖЕНИЯ ИЗОТОПОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ

Изотопы — это атомы данного элемента [19], различающиеся по массе (числу нейтронов N), с одинаковым числом протонов в ядре (постоянным порядковым номером Z), занимающие вследствие этого в периодической системе одну и ту же клетку (соответствующую данному элементу). Полное число нуклонов (сумма протонов и нейтронов) равняется их массе, или атомному весу (массовое число $A=Z+N$). На корреля-

Таблица 14

Электросродство (Z^{A+K} , ккал) химических элементов в стабильных и экстремальных степенях окисления

№ пп	Элемент	Z^{A+K}	№ пп	Эле- мент	Z^{A+K}	№ пп	Эле- мент	Z^{A+K}	№ пп	Эле- мент	Z^{A+K}	№ пп	Эле- мент	Z^{A+K}
1	H ⁺	165	24	Cr ²⁺	233	102	No ²⁺	166	64	Gd ³⁺	280	23	V ⁴⁺	551
2	He ⁺	266	25	Mn ²⁺	230	3	Li ³⁺	1545	65	Tb ³⁺	271	24	Cr ⁴⁺	590
3	Li ⁺	68	26	Fe ²⁺	238	5	B ³⁺	518	66	Dy ³⁺	293	25	Mn ⁴⁺	615
5	B ⁺	99	27	Co ²⁺	247	7	N ³⁺	649	67	Ho ³⁺	285	26	Fe ⁴⁺	618
9	F ⁺	241	28	Ni ²⁺	261	11	Na ³⁺	936	68	Er ³⁺	293	27	Co ⁴⁺	622
11	Na ⁺	63	29	Cu ²⁺	285	13	Al ³⁺	387	69	Tm ³⁺	299	28	Ni ⁴⁺	622
13	Al ⁺	71	30	Zn ²⁺	259	15	P ³⁺	426	70	Yb ³⁺	284	30	Zn ⁴⁺	712
17	Cl ⁺	191	32	Ge ²⁺	237	19	K ³⁺	615	71	Lu ³⁺	293	32	Ge ⁴⁺	579
19	K ⁺	53	36	Kr ²⁺	361	21	Sc ³⁺	314	72	Hf ³⁺	299	34	Se ⁴⁺	590
25	Mn ⁺	99	38	Sr ²⁺	153	22	Ti ³⁺	348	73	Ta ³⁺	326	38	Sr ⁴⁺	665
27	Co ⁺	102	41	Nb ²⁺	203	23	V ³⁺	366	74	W ³⁺	356	40	Zr ⁴⁺	434
29	Cu ⁺	103	42	Mo ²⁺	228	24	Cr ³⁺	394	75	Re ³⁺	363	41	Nb ⁴⁺	484
31	Ga ⁺	73	44	Ru ²⁺	242	25	Mn ³⁺	412	76	Os ³⁺	362	42	Mo ⁴⁺	552
35	Br ⁺	175	45	Rh ²⁺	234	26	Fe ³⁺	394	77	Ir ³⁺	381	43	Tc ⁴⁺	542
37	Rb ⁺	51	46	Pd ²⁺	278	27	Co ³⁺	422	79	Au ³⁺	447	44	Ru ⁴⁺	567
43	Tc ⁺	99	47	Ag ²⁺	298	28	Ni ³⁺	452	81	Tl ³⁺	413	45	Rh ⁴⁺	571
45	Rh ⁺	102	48	Cd ²⁺	234	29	Cu ³⁺	475	83	Bi ³⁺	377	46	Pd ⁴⁺	612
47	Ag ⁺	102	50	Sn ²⁺	217	31	Ga ³⁺	418	87	Fr ³⁺	447	48	Cd ⁴⁺	688
49	In ⁺	75	54	Xe ²⁺	312	33	As ³⁺	403	89	Ac ³⁺	318	50	Sn ⁴⁺	551
53	I ⁺	156	56	Ba ²⁺	146	37	Rb ³⁺	536	90	Th ³⁺	338	52	Te ⁴⁺	538
55	Cs ⁺	47	61	Pm ²⁺	158	39	Y ³⁺	277	91	Pa ³⁺	343	56	Ba ⁴⁺	603
75	Re ⁺	107	62	Sm ²⁺	159	40	Zr ³⁺	318	92	U ³⁺	345	58	Ce ⁴⁺	420
77	Ir ⁺	128	63	Eu ²⁺	160	41	Nb ³⁺	352	93	Np ³⁺	347	59	Pr ⁴⁺	382
79	Au ⁺	130	68	Er ²⁺	174	42	Mo ³⁺	380	94	Pu ³⁺	349	63	Eu ⁴⁺	449
81	Tl ⁺	80	70	Yb ²⁺	174	44	Ru ³⁺	394	95	Am ³⁺	346	65	Tb ⁴⁺	425
85	At ⁺	138	73	Ta ²⁺	236	45	Rh ³⁺	408	96	Cm ³⁺	328	70	Yb ⁴⁺	455
87	Fr ⁺	49	74	W ²⁺	257	46	Pd ³⁺	439	97	Bk ³⁺	330	72	Hf ⁴⁺	418
2	He ²⁺	760	75	Re ²⁺	245	47	Ag ³⁺	483	98	Cf ³⁺	333	73	Ta ⁴⁺	435
4	Be ²⁺	262	76	Os ²⁺	254	49	In ³⁺	385	101	Md ³⁺	353	74	W ⁴⁺	469
6	C ²⁺	352	77	Ir ²⁺	260	51	Sb ³⁺	361	103	Lr ³⁺	337	75	Re ⁴⁺	491
10	Ne ²⁺	592	78	Pt ²⁺	278	55	Cs ³⁺	475	4	Be ⁴⁺	2273	76	Os ⁴⁺	502
12	Mg ²⁺	216	80	Hg ²⁺	275	57	La ³⁺	259	6	C ⁴⁺	824	77	Ir ⁴⁺	510
14	Si ²⁺	243	82	Pb ²⁺	222	58	Ce ³⁺	259	8	O ⁴⁺	1009	78	Pt ⁴⁺	543
18	Ar ²⁺	403	86	Rn ²⁺	306	59	Pr ³⁺	249	12	Mg ⁴⁺	1189	80	Hg ⁴⁺	600
20	Ca ²⁺	163	88	Ra ²⁺	146	60	Nd ³⁺	263	14	Si ⁴⁺	575	82	Pb ⁴⁺	520
21	Sc ²⁺	185	93	Np ²⁺	169	61	Pm ³⁺	280	16	S ⁴⁺	644	84	Po ⁴⁺	517
22	Ti ²⁺	198	95	Am ²⁺	174	62	Sm ³⁺	284	20	Ca ⁴⁺	774	88	Ra ⁴⁺	603
23	V ²⁺	206	100	Fm ²⁺	188	63	Eu ³⁺	288	22	Ti ⁴⁺	511	90	Th ⁴⁺	470
91	Pa ⁴⁺	477	57	La ⁵⁺	722	32	Ge ⁶⁺	1222	99	Es ⁶⁺	776	100	Fm ⁷⁺	960
92	U ⁴⁺	482	59	Pr ⁵⁺	574	34	Se ⁶⁺	971	104	Ku ⁶⁺	867	105	Ns ⁷⁺	1067
93	Np ⁴⁺	489	64	Gd ⁵⁺	622	36	Kr ⁶⁺	1008	7	N ⁷⁺	4871	8	O ⁶⁺	5873
94	Pu ⁴⁺	497	66	Dy ⁵⁺	596	40	Zr ⁶⁺	988	9	F ⁷⁺	2147	10	Ne ⁶⁺	2765
95	Am ⁴⁺	504	71	Lu ⁵⁺	631	42	Mo ⁶⁺	861	11	Na ⁷⁺	2433	12	Mg ⁸⁺	2958
96	Cm ⁴⁺	507	73	Ta ⁵⁺	555	43	Tc ⁶⁺	881	15	P ⁷⁺	2160	16	S ⁸⁺	3300
97	Bk ⁴⁺	462	74	W ⁵⁺	596	44	Ru ⁶⁺	931	17	C ⁷⁺	1311	18	Ar ⁶⁺	1651
102	No ⁴⁺	496	75	Re ⁵⁺	628	45	Rh ⁶⁺	965	19	K ⁷⁺	1440	20	Ca ⁶⁺	1721
104	Ku ⁴⁺	476	81	Tl ⁵⁺	773	50	Sn ⁶⁺	1079	23	V ⁷⁺	1452	24	Cr ⁶⁺	1759
5	B ⁵⁺	3076	83	Bi ⁵⁺	693	52	Te ⁶⁺	931	25	Mn ⁷⁺	1203	26	Fe ⁶⁺	1471
7	N ⁵⁺	1198	85	At ⁵⁺	680	54	Xe ⁶⁺	943	33	As ⁷⁺	1536	34	Sc ⁶⁺	1875

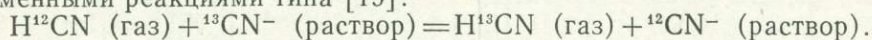
Таблица 14 (окончание)

№ пп	Элемент	ZA+K	№ пп	Элемент	ZA+K	№ пп	Элемент	ZA+K	№ пп	Элемент	ZA+K	№ пп	Элемент	ZA+K
9	F ⁵⁺	1428	89	Ac ⁵⁺	707	58	Ce ⁶⁺	918	35	Br ⁷⁺	1198	36	Kr ⁸⁺	1456
13	Al ⁵⁺	1500	91	Pa ⁷⁺	610	60	Nd ⁶⁺	785	37	Rb ⁷⁺	1235	38	Sr ⁸⁺	1468
15	P ⁵⁺	792	92	U ⁵⁺	618	63	Eu ⁶⁺	857	41	Nb ⁷⁺	1214	42	Mo ⁸⁺	1476
17	Cl ⁵⁺	891	93	Np ⁵⁺	628	65	Tb ⁶⁺	833	43	Tc ⁷⁺	1064	44	Ru ⁸⁺	1316
21	Sc ⁵⁺	949	94	Pu ⁵⁺	638	67	Ho ⁶⁺	760	44	Ru ⁷⁺	1128	52	Te ⁸⁺	1640
23	V ⁵⁺	742	95	Am ⁵⁺	659	72	Hf ⁶⁺	806	51	Sb ⁷⁺	1347	54	Xe ⁸⁺	1327
24	Cr ⁵⁺	808	96	Cm ⁵⁺	669	74	W ⁶⁺	731	53	I ⁷⁺	1112	56	Ba ⁸⁺	1319
25	Mn ⁵⁺	842	98	Cf ⁵⁺	610	75	Re ⁶⁺	773	55	Cs ⁷⁺	1123	60	Nd ⁸⁺	1276
26	Fe ⁵⁺	859	103	Lr ⁵⁺	670	76	Os ⁶⁺	803	59	Pr ⁷⁺	1057	62	Sm ⁸⁺	1220
27	Co ⁵⁺	876	105	Ns ⁵⁺	615	77	Ir ⁶⁺	836	61	Pm ⁷⁺	980	67	Ho ⁸⁺	1256
31	Ga ⁵⁺	966	6	C ⁶⁺	3939	78	Pt ⁶⁺	861	66	Dy ⁷⁺	1056	69	Tm ⁸⁺	1194
33	As ⁵⁺	763	8	O ⁶⁺	1641	82	Pb ⁶⁺	937	68	Er ⁷⁺	957	74	W ⁸⁺	1321
35	Br ⁵⁺	794	10	Ne ⁶⁺	1907	84	Po ⁶⁺	860	73	Ta ⁷⁺	1009	76	Os ⁸⁺	1159
39	Y ⁵⁺	821	14	Si ⁶⁺	1812	83	Rn ⁶⁺	853	75	Re ⁷⁺	923	84	Po ⁸⁺	1405
41	Nb ⁵⁺	618	16	S ⁶⁺	1046	90	Th ⁶⁺	864	83	Bi ⁷⁺	1159	86	Rn ⁸⁺	1244
42	Mo ⁵⁺	724	18	Ar ⁶⁺	1152	92	U ⁶⁺	760	85	At ⁷⁺	1042	88	Ra ⁸⁺	1260
44	Ru ⁵⁺	744	22	Ti ⁶⁺	1181	93	Np ⁶⁺	773	87	Fr ⁷⁺	1072	92	U ⁸⁺	1238
49	In ⁵⁺	854	24	Cr ⁶⁺	960	94	Pu ⁶⁺	785	91	Pa ⁷⁺	1036	94	Pu ⁸⁺	1156
51	Sb ⁵⁺	728	25	Mn ⁶⁺	1036	95	Am ⁶⁺	824	93	Np ⁷⁺	942	99	Es ⁸⁺	1228
53	I ⁵⁺	745	26	Fe ⁶⁺	1112	97	Bk ⁶⁺	826	98	Cf ⁷⁺	1014	101	Md ⁸⁺	1165

ционных графиках, рассматривавшихся выше (см. рис. 2—10, 31), изотопы любого элемента сосредоточены в соответствующей ему точке, так как в качестве аргумента при построении этих графиков был выбран порядковый номер элементов, по которому их изотопы не различаются. Чтобы нейтронные корреляции свойств изотопов при постоянстве порядкового номера (в зависимости от массовых чисел, III тип корреляции) вписались в рассмотренные выше протонные изовалентные корреляции свойств элементов (II тип), в качестве аргумента должен использоваться атомный вес элементарных веществ. На основе подобных комплексных корреляций (в сочетании нейтронных и протонных зависимостей свойств от массы атомов) можно подойти к пониманию позиции изотопов химических элементов в общей периодической системе. Необходимо отметить, что периодичность проявляется уже в числе изотопов у различных химических элементов: элементы с четным зарядом ядра представлены обычно большими числами изотопов. Так, в группе редких земель у лантана (№ 57) известны два изотопа — ¹³⁸La и ¹³⁹La, у церия (58) четыре изотопа — ¹³⁶Ce, ¹³⁸Ce, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴²Ce, празеодим (59) не имеет изотопов — ¹⁴¹Pr, следующий за ним неодим (60) представлен семью изотопами — ¹⁴²Nd, ¹⁴³Nd, ¹⁴⁴Nd, ¹⁴⁵Nd, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁸Nd, ¹⁵⁰Nd, прометий (61) не имеет изотопов — ¹⁴⁵Pm, у самария (62) их семь — ¹⁴⁴Sm, ¹⁴⁷Sm, ¹⁴⁸Sm, ¹⁴⁹Sm, ¹⁵⁰Sm, ¹⁵²Sm, ¹⁵⁴Sm, а у европия (63) только два — ¹⁵³Eu и ¹⁵⁵Eu и т. д. Четные и нечетные порядковые номера элементов соответствуют номерам групп. Поэтому элементы с большим числом изотопов относятся к II, IV, VI и VIII группам (например, цинк — ⁶⁴Zn²⁺, ⁶⁶Zn²⁺, ⁶⁷Zn²⁺, ⁶⁸Zn²⁺, ⁷⁰Zn²⁺; германий — ⁷⁰Ge⁴⁺, ⁷²Ge⁴⁺, ⁷³Ge⁴⁺, ⁷⁴Ge⁴⁺, ⁷⁶Ge⁴⁺; селен — ⁷⁴Se⁶⁺, ⁷⁶Se⁶⁺, ⁷⁷Se⁶⁺, ⁷⁸Se⁶⁺, ⁸⁰Se⁶⁺ и т. д.), а элементы, представленные малым числом изотопов, большей частью принадлежат к I, III, V и VII группам (например, медь — ⁶³Cu⁺, ⁶⁵Cu⁺; галлий — ⁶⁹Ga³⁺, ⁷¹Ga³⁺; мышьяк — ⁷⁵As⁵⁺; бром — ⁷⁹Br⁷⁺, ⁸¹Br⁷⁺ и др.). Однако в периодах 1P₁ и 1Q₁, начинающихся со II группы, элементы с нечетными

номера относятся к четным группам. Соответственно в четные группы попадают элементы с малым числом изотопов (европий — $^{151}\text{Eu}^{2+}$, $^{153}\text{Eu}^{2+}$; тербий — $^{159}\text{Tb}^{4+}$ и др.), а в нечетные группы — элементы с большим числом изотопов (гадолиний — $^{152}\text{Gd}^{3+}$, $^{154}\text{Gd}^{3+}$, $^{155}\text{Gd}^{3+}$, $^{156}\text{Gd}^{3+}$, $^{157}\text{Gd}^{3+}$, $^{158}\text{Gd}^{3+}$, $^{160}\text{Gd}^{3+}$ и др.). В результате в группы объединяются элементы, сильно различающиеся по числу изотопов, например европий ($^{151}\text{Eu}^{2+}$, $^{153}\text{Eu}^{2+}$) и иттербий ($^{168}\text{Yb}^{2+}$, $^{170}\text{Yb}^{2+}$, $^{171}\text{Yb}^{2+}$, $^{172}\text{Yb}^{2+}$, $^{173}\text{Yb}^{2+}$, $^{174}\text{Yb}^{2+}$, $^{176}\text{Yb}^{2+}$) и др. Эти необычные соотношения обусловлены спецификой электронного строения элементов $1P_1$ и $1Q_1$ периодов, наличием у них двух электронов на внешней орбитали ($6s^2$ и $7s^2$), что исключает их групповое одновалентное состояние, вследствие этого периоды начинаются со II группы и содержат нечетное число элементов.

Различия в химических свойствах изотопов крайне малы, но во многих случаях достаточны, чтобы вызвать ощутимые эффекты их фазового разделения в процессах минералообразования. От обычных процессов фазового разделения химических элементов изотопное фракционирование отличается только количественно, термодинамически моделируясь обменными реакциями типа [19]:



Константа равновесия этой реакции определяет соотношение изотопов углерода в растворе и равновесном с ним газе:

$$K = \frac{[\text{H}^{13}\text{CN}] \cdot [{}^{12}\text{CN}^-]}{[\text{H}^{12}\text{CN}] \cdot [{}^{13}\text{CN}^-]} = \frac{[\text{H}^{13}\text{CN}]}{[\text{H}^{12}\text{CN}]} \cdot \frac{[{}^{12}\text{CN}^-]}{[{}^{13}\text{CN}^-]}.$$

С приращением свободной энергии реакции (ΔZ_T^0) она связана обычным соотношением: $\Delta Z_T^0 = RT \ln K$. Величины ΔZ_T^0 реакций изотопного обмена при повышении температуры стремятся к нулю, так что в высокотемпературных условиях изотопное фракционирование практически не происходит. Поэтому ювенильные крайне высокотемпературные магмы и флюиды, проникающие в земную кору из глубин мантии, по-видимому, правильно отражают изотопные соотношения в веществе глубинных зон. При понижении температуры изотопное фракционирование усиливается, ΔZ_T^0 изотопных обменных реакций отклоняется от нуля, приобретая отрицательное (реакции смещаются вправо, $\Delta Z_T^0 < 0$) или положительное значение (реакции смещаются влево, $\Delta Z_T^0 > 0$). Однако даже при низких температурах величины ΔZ_T^0 остаются небольшими, что отражает незначительность смещения реакций изотопного обмена в ту или другую сторону.

Остановимся вначале на изотопах водорода (^1H и D), которые интересны в геохимическом аспекте тем, что их соотношения испытывают очень широкие колебания в тектонически активных вулканических областях, «значительно превышающие колебания изотопных соотношений таких элементов, как углерод, кислород, сера» [19, с. 105]. Диапазон изменения изотопного содержания дейтерия в водах вулканических областей характеризуется такими значениями (ат. % дейтерия в водороде): горячие источники (0,0114—0,0120), вулканические газы (0,0134—0,0149). Для объяснения такого широкого размаха изотопных соотношений привлечем некоторые данные по свойствам тяжелой воды. Тяжелая вода по сравнению с обычной имеет меньшие значения диэлектрической постоянной, поверхностного натяжения, показателя преломления и ионного произведения $[\text{D}^+][\text{OD}^-] = 2 \cdot 10^{-15}$, но большую вязкость. Она реагирует с водой по схеме $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} = 2 \text{HDO}$. Эта реакция существенно смещена вправо ($K=3,3$). В молекуле HDO ион D^+ связан с кислородом прочнее, чем ион H^+ . Поэтому при электролизе разлагаются на водород и кислород преимущественно молекулы обычной воды, а молекулы тяжелой воды накапливаются в остатке. Отметим также, что растворимость солей в тяжелой воде меньше, чем в обычной.

Приведенные характеристики позволяют полагать, что тяжелая вода химически более инертна, чем обычная. Поэтому в широких процессах метасоматических преобразований, сопровождающихся разложением и поглощением воды, главное участие должна принимать обычная вода, а тяжелая вода должна накапливаться в остаточных гидротермальных растворах. Ювенильные вулканические газы и гидротермы вулканических областей химически сильно активны и вызывают широкие преобразования пород в вулканических областях. Это должно приводить к изменению изотопного состава ювенильных вод и газов в сторону обогащения их дейтерием. Должна проявляться химическая дифференциация, которая, по-видимому, и стимулирует процесс превращения ювенильных вод и газов, бедных дейтерием, в их модификации, обогащенные тяжелым изотопом водорода. Это изменение изотопного состава воды значительно и его трудно объяснить, не прибегая к механизму химического обогащения гидротерм дейтерием.

Изотопные исследования показывают [19], что поверхностные воды самого различного типа существенно отличаются от вод ювенильных гидротермальных источников вулканических областей по изотопному составу водорода (в скобках даны ат. % дейтерия): воды рек и озер (0,0132—0,0150), атмосферные осадки (0,0135—0,0152), воды соленых озер (0,0142—0,0148), морские воды (0,0143—0,0158). В этом ряду привлекает внимание обогащенность дейтерием морских вод, среди которых преобладают воды с 0,0155—0,0158 ат. % дейтерия. Возможно, это связано с замерзанием больших масс воды на полюсах, обусловившим общее утяжеление воды океанов: лед ледников характеризуется изотопным содержанием дейтерия (0,0132—0,0138), более низким, чем поверхностные воды любого типа.

Приведенные данные по свойствам дейтерия позволяют полагать, что он по сравнению с водородом должен обладать несколько более высоким электросродством. Химические связи его с кислородом в соединении D_2O имеют более ковалентный характер, чем связи водорода в соединении H_2O , что проявляется в более затруднительной ионизации дейтерия. Это согласуется с данными по потенциалам ионизации изотопов водорода [32] (в эв): водород (протий) — 13,59857, дейтерий — 13,60227, тритий — 13,60350. Для вычисления по этим константам электросродства изотопов водорода отсутствуют количественные значения сродства изотопов к электрону. Поэтому в табл. 15 приведены условные величины электросродства (при допущении постоянства сродства к электрону для всех изотопов водорода). Аналогично рассчитано электросродство изотопов гелия (3He и 4He), тяжелый изотоп которого также характеризуется несколько более высокими значениями потенциалов ионизации (и, следовательно, более высоким электросродством) по сравнению с легким. Из этих соотношений с учетом положения водорода и гелия в общей системе элементов (см. рис. 2 и 3) следует, что по знаку нейтронных ($^1H-D-T$, $^3He-^4He$) и протонных ($T-He$) корреляций свойств этих элементов совпадают, т. е. являются симбатными. Полагая, что этот принцип симбатности приложим и к изотопам других элементов, в табл. 15 рассчитано электросродство изотопов кислорода и серы и построен график (рис. 32), на котором схематически отображено соотношение изовалентных корреляций протонных и нейтронных корреляций свойств (электросродства) легких элементов и их изотопов (водорода, гелия, кислорода и серы). По величинам электросродства можно с определенной долей вероятности судить о свойствах изотопов по аналогии с химическими элементами. Известно, что у элементов положительной валентности кислотные свойства и сульфурофильность увеличиваются при повышении электросродства, а для отрицательно заряженных элементов можно предположить обратные зависимости. Так, в ряду элементов отрицательной валентности электросродство пони-

Таблица 15

Расчет электросродства изотопов водорода, гелия, кислорода и серы

№ пп	Атомный вес, г	Изотоп	Потенциал ионизации, ккал			Сродство к электрону, ккал	Электросродство, ккал
			I	II	$\frac{I+II}{2}$		
1	1	$^1\text{H}^+$	313,60	—	—	17,39	165,50
1	2	$^2\text{H}^+$ (D ⁺)	313,68	—	—	17,39	165,54
1	3	$^3\text{H}^+$ (T ⁺)	313,71	—	—	17,39	165,55
2	3	$^3\text{He}^+$	566,98	—	—	4,38	285,68
2	3	$^3\text{He}^{2+}$	566,98	1254,88	910,93	4,38	770,28
2	4	$^4\text{He}^+$	567,02	—	—	4,38	285,70
2	4	$^4\text{He}^{2+}$	567,02	1254,94	910,98	4,38	770,32
8	16	$^{16}\text{O}^{2+}$	314,05	809,86	561,96	33,83	491,90
8	17	$^{17}\text{O}^{2+}$	(314,10)	(809,92)	(562,01)	33,83	(491,94)
8	18	$^{18}\text{O}^{2+}$	(314,15)	(809,98)	(562,07)	33,83	(491,99)
16	32	$^{32}\text{S}^{2+}$	238,91	538,47	388,69	48,43	341,07
16	33	$^{33}\text{S}^{2+}$	(238,96)	(538,53)	(388,75)	48,43	(341,11)
16	34	$^{34}\text{S}^{2+}$	(239,01)	(538,59)	(388,80)	48,43	(341,16)
16	36	$^{36}\text{S}^{2+}$	(239,11)	(538,71)	(388,91)	48,43	(341,24)

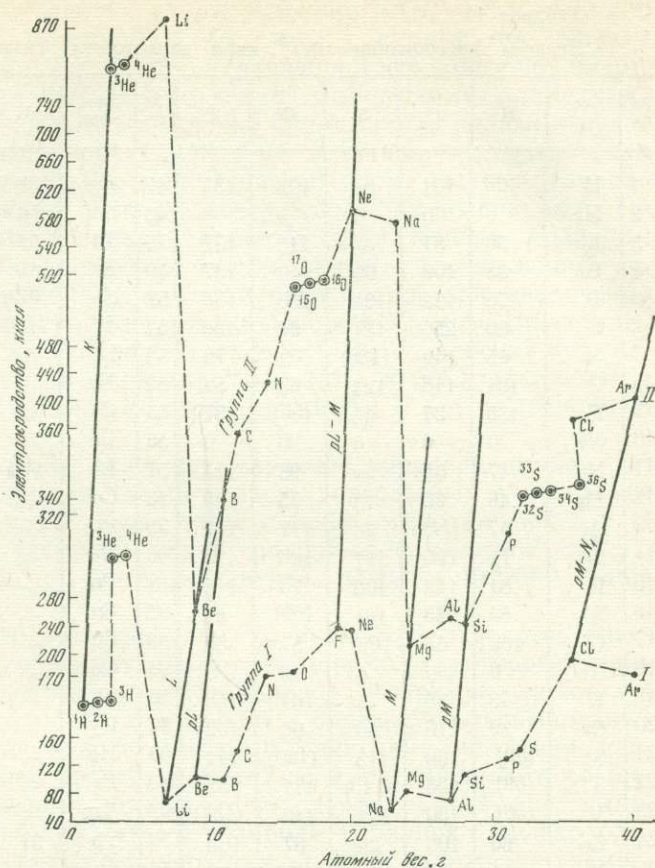
жаются в последовательности F—Cl—Br—I, что прямо коррелируется с усилением бескислородных кислот: HF (рК=3,8)—HCl (—7)—HBr (—9)—HI (—11). Аналогично в группе двухвалентных элементов понижение электросродства в ряду O—S—Se—Te отвечает последовательному нарастанию кислотной функции элементов: H₂O (рК=15,7)—H₂S (7,2)—H₂Se (3,8)—H₂Te (3,0).

Можно предположить, что аналогично кислотные свойства изотопов элементов отрицательной валентности должны находиться в обратной корреляции с величинами их электросродства и средних потенциалов ионизации, а для изотопов элементов положительной валентности должны проследиваться обратные соотношения. Рассмотрим это предположение на примере изотопов кислорода и серы.

Как следует из табл. 15 и рис. 32, тяжелый изотоп кислорода (^{18}O) должен отличаться от легкого (^{16}O) несколько более высоким средним электросродством и, следовательно, менее кислотными свойствами. Поскольку более сильные химические связи возникают между сильными кислотами и сильными основаниями или между слабыми кислотами и слабыми основаниями [55], более кислотные изотопы должны накапливаться в основных средах, а более основные — в кислых средах. Распределение изотопов кислорода между минералами подтверждает подобные соотношения. В сосуществующих минералах содержание легкого изотопа кислорода относительно тяжелого возрастает при повышении их основности в такой последовательности: кварц — кислый полевой шпат (ортоклаз, альбит) — основной полевой шпат — пироксен — оливин. Соответственно изменяется отношение изотопов кислорода в горных породах различной основности [19]: кварцевые (ультракислые) породы ($^{16}\text{O} : ^{18}\text{O} = 487$) — кислые породы (488) — основные породы (489) — ультраосновные породы (490).

Как следует из рис. 32 (см. табл. 15), положение двухвалентной серы в общем аналогично положению кислорода, но распределение изотопов серы между сульфидами усложняется их различной поляризуемостью. В ряду моносульфидов сфалерит — пирротин — галенит легкий изотоп

Рис. 32. Положение изотопов водорода, гелия, кислорода и серы (в соответствии с табл. 15) в общей структуре элементов I и II групп периодической системы. Масштаб по оси ординат неравномерен



серы концентрируется в галените [192]. В этом проявляются относительно сильные химические связи несколько более кислотного легкого изотопа серы со свинцом как наиболее основным металлом расщепляемого ряда $Zn=Fe<Pb$. Тяжелый изотоп серы обнаруживает тенденцию к накоплению в окислительной обстановке, что фиксируется уже в сульфидных равновесиях в распределении изотопов серы между пиритом и пирротинном. Пирит, кристаллизующийся в более окислительной обстановке, обогащен тяжелым изотопом серы по сравнению с пирротинном.

Принцип оценки свойств изотопов, продемонстрированный на примере кислорода и серы, может быть распространен и на изотопы тяжелых элементов, но в этом случае соотношения усложняются явлениями радиоактивного распада, рассмотрение которых выходит за пределы этой работы.

ЭНЕРГИЯ ДИССОЦИАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ ГАЗОВЫХ МОЛЕКУЛ

Выше рассматривались периодические закономерности изменения непосредственных свойств элементов, относящихся к их изолированным атомам. Энергетически изолированные атомы характеризуются потенциалами ионизации и сродством к электрону, представляющими в сумме электросродство. В настоящем разделе рассмотрены свойства элементов, которые проявляются в их химических соединениях. Даже в простейших химических соединениях, таких как двухатомные газовые молекулы, свойства элементов уже не будут непосредственными и дол-

Таблица 16

Энергии диссоциации (ΔH_0° , ккал) двухатомных газовых молекул

№ пп	Эле- мент	H	O	S	Cl	F	№ пп	Эле- мент	H	O	S	Cl	F
1	H	103	101	81	102	135	47	Ag	53	57	(80)	74	85
2	He	0	0	0	0	0	48	Cd	16	66	47	49	(70)
3	Li	56	81	—	113	137	49	In	57	76	68	102	121
4	Be	53	106	90	110	137	50	Sn	60	126	110	93	112
5	B	78	192	138	130	180	51	Sb	(67)	92	(82)	85	104
6	C	80	256	181	94	129	52	Te	(69)	93	80	(72)	(75)
7	N	85	149	(126)	(70)	70	53	I	70	45	(50)	50	66
8	O	101	118	124	63	52	54	Xe	0	0	0	0	0
9	F	135	37	65	(55)	37	55	Cs	42	70	—	105	122
10	Ne	0	0	0	0	0	56	Ba	41	134	95	106	132
11	Na	47	65	—	98	114	57	La	(48)	190	136	(126)	142
12	Mg	46	90	73	75	120	58	Ce	—	189	136	(120)	138
13	Al	67	(116)	96	117	160	59	Pr	—	179	126	—	138
14	Si	74	190	147	108	128	60	Nd	—	169	112	—	136
15	P	81	142	106	73	110	61	Pm	—	160	100	—	128
16	S	84	123	101	(69)	85	62	Sm	—	147	91	—	127
17	Cl	102	63	(62)	57	59	63	Eu	—	132	78	—	124
18	Ar	0	0	0	0	0	64	Gd	—	170	124	—	140
19	K	43	66	—	101	118	65	Tb	—	168	122	—	133
20	Ca	39	110	80	94	132	66	Dy	—	144	98	—	125
21	Sc	(59)	160	113	(120)	142	67	Ho	—	147	93	—	130
22	Ti	(69)	156	(115)	117	135	68	Er	—	145	99	—	134
23	V	(68)	150	113	113	(131)	69	Tm	—	133	87	—	135
24	Cr	66	108	80	87	105	70	Yb	37	84	39	—	135
25	Mn	55	97	71	85	106	71	Lu	—	165	120	(105)	135
26	Fe	(60)	97	80	83	(100)	72	Hf	(75)	184	(137)	(130)	(165)
27	Co	(64)	87	81	94	103	73	Ta	(72)	190	(146)	(113)	145
28	Ni	68	86	85	88	103	74	W	(65)	158	(120)	100	125
29	Cu	62	63	67	86	98	75	Re	(63)	(110)	(81)	(68)	(80)
30	Zn	19	65	48	53	87	76	Os	(65)	(108)	(89)	(58)	(64)
31	Ga	65	83	(72)	113	138	77	Ir	(72)	84	(109)	(72)	(73)
32	Ge	74	156	130	97	115	78	Pt	80	85	(110)	(69)	(67)
33	As	(76)	114	95	(85)	(107)	79	Au	74	(50)	99	69	(60)
34	Se	(78)	100	90	76	80	80	Hg	9	(68)	48	23	30
35	Br	87	55	(58)	51	67	81	Tl	45	(63)	(65)	88	106
36	Kr	0	0	0	0	0	82	Pb	42	89	81	71	84
37	Rb	39	60	—	102	120	83	Bi	58	81	75	72	75
38	Sr	38	110	74	96	129	84	Po	(60)	(75)	(65)	(66)	(67)
39	Y	(50)	(175)	(124)	125	142	85	At	(62)	(25)	(32)	(46)	(61)
40	Zr	74	180	137	125	148	86	Rn	0	0	0	0	0
41	Nb	(68)	180	(139)	(114)	(136)	87	Fr	(41)	(83)	—	102	(117)
42	Mo	(65)	116	(86)	(90)	(110)	88	Ra	(39)	(155)	(110)	(105)	(126)
43	Tc	(60)	(100)	(74)	(77)	(95)	89	Ac	(45)	(216)	(156)	(128)	(141)
44	Ru	(62)	104	(86)	(73)	(89)	90	Th	(77)	198	143	(132)	(170)
45	Rh	(65)	90	(87)	(83)	(91)	91	Pa	(65)	(185)	136	(110)	(135)
46	Pd	(67)	(85)	(92)	(76)	(88)	92	U	(62)	180	134	(104)	(132)

жны определенным образом исказить выявленные выше групповые периодические зависимости. Однако важно подчеркнуть признаки сходства периодических зависимостей по непосредственным свойствам элементов (см. рис. 2—10) и по их свойствам в химических соединениях. Главной энергетической характеристикой двухатомных газовых моле-

кул являются величины энергии их диссоциации ($\Delta H_0^0 = \Delta Z_0^0$ реакций типа $MH_{газ} = M_{газ} + H_{газ}$, $MO_{газ} = M_{газ} + O_{газ}$ и др.), данные по которым [32, 52] приведены в табл. 16. Особое положение в ней занимают инертные газы, энергии связи которых со всеми химическими элементами невелики и при отсутствии данных условно принимаются равными нулю. Следовательно, в любых корреляциях этой величины инертные газы должны занимать минимальное положение. В этом состоит главная специфика корреляционных кривых, построенных на величинах энергий диссоциации газовых молекул. Газовые двухатомные молекулы являются в основном ковалентными соединениями с определенной долей ионной составляющей [35], которая повышается при увеличении разницы величин электросродства соединяющихся атомов. По составу двухатомных молекул их можно подразделить на соединения одновалентных (MH, MCl, MF) и двухвалентных (MO и MS) элементов и рассматривать в сопоставлении со структурами I и II групп периодической системы.

На диаграмме (рис. 33) дано сопоставление корреляционных кривых, относящихся к гидридам (нижняя часть диаграммы) и к окислам (верхняя часть диаграммы). Они соответственно представляют I и II группы периодической системы, характеризуя одновалентное (H^+F^- , H^+Cl^- , Na^+H^- , K^+H^- и др.) и двухвалентное ($C^{2+}O^{2-}$, $Fe^{2+}O^{2-}$ и др.) состояния элементов.

Диссоциация двухатомных гидридов характеризует сродство одновалентных элементов к водороду. В соответствии со структурой I группы (см. рис. 2) прослеживаются экстремальное (максимум сродства к водороду) положение водорода и галогенов и близкое к максимальному положение меди, серебра, золота совместно с никелем, палладием, платиной. С другой стороны, щелочные металлы и таллий вместе со щелочноземельными металлами занимают положение, близкое к минимальному (более низкое сродство к водороду проявляют только благородные газы). На диаграмме видно также особое положение элементов, составляющих конфигурационную основу дополнительной периодической системы (см. табл. 9), — ртути, кадмия, цинка, сродство к водороду у которых настолько низкое, что они образуют почти единый ряд минимумов с радоном, ксеноном, криптоном, аргоном, неоном и гелием, т. е. элементами, составляющими конфигурационную основу главной периодической системы. Выше уже подчеркивалось, что формирование в электронной структуре оболочек типа ртути ($5p^65d^{10}6s^2$ и др.) характеризует определенные уровни стабилизации структуры, с которой связано появление и развитие внешней p -орбитали и дополнительной периодичности изменения свойств элементов (см. табл. 9). Рассматриваемые оболочки в этом смысле в какой-то мере подобны оболочкам типа благородных газов (радона $6s^26p^6$ и др.). На диаграмме (см. рис. 33) эта аналогия подчеркивается крайне низким сродством к водороду (незначительными энергиями диссоциации) соответствующих им элементов — радона, ксенона, криптона, аргона, неона и гелия (ряд минимумов) и ртути, кадмия и цинка (второй ряд минимумов). Индифферентностью к водороду всех этих элементов подчеркивается их общая химическая инертность в восстановительной обстановке, способность мигрировать в форме одноатомных газов. Образованием стабильных атомных конфигураций типа благородных газов или ртути объясняются устойчивые групповые валентности элементов дополнительной и главной систем, например: $Tl^+—Pb^{2+}—Bi^{3+}$ и др. (оболочка ртути, дополнительная система, см. табл. 4). Диаграмма на рис. 33 подчеркивает общность элементов, соответствующих этим конфигурационным основам, в новом аспекте, отражая их индифферентность к водороду, неспособность вступать с ним в соединения с приобретением положительной (M^+H^-) или отрицательной (H^+M^-) валентности.

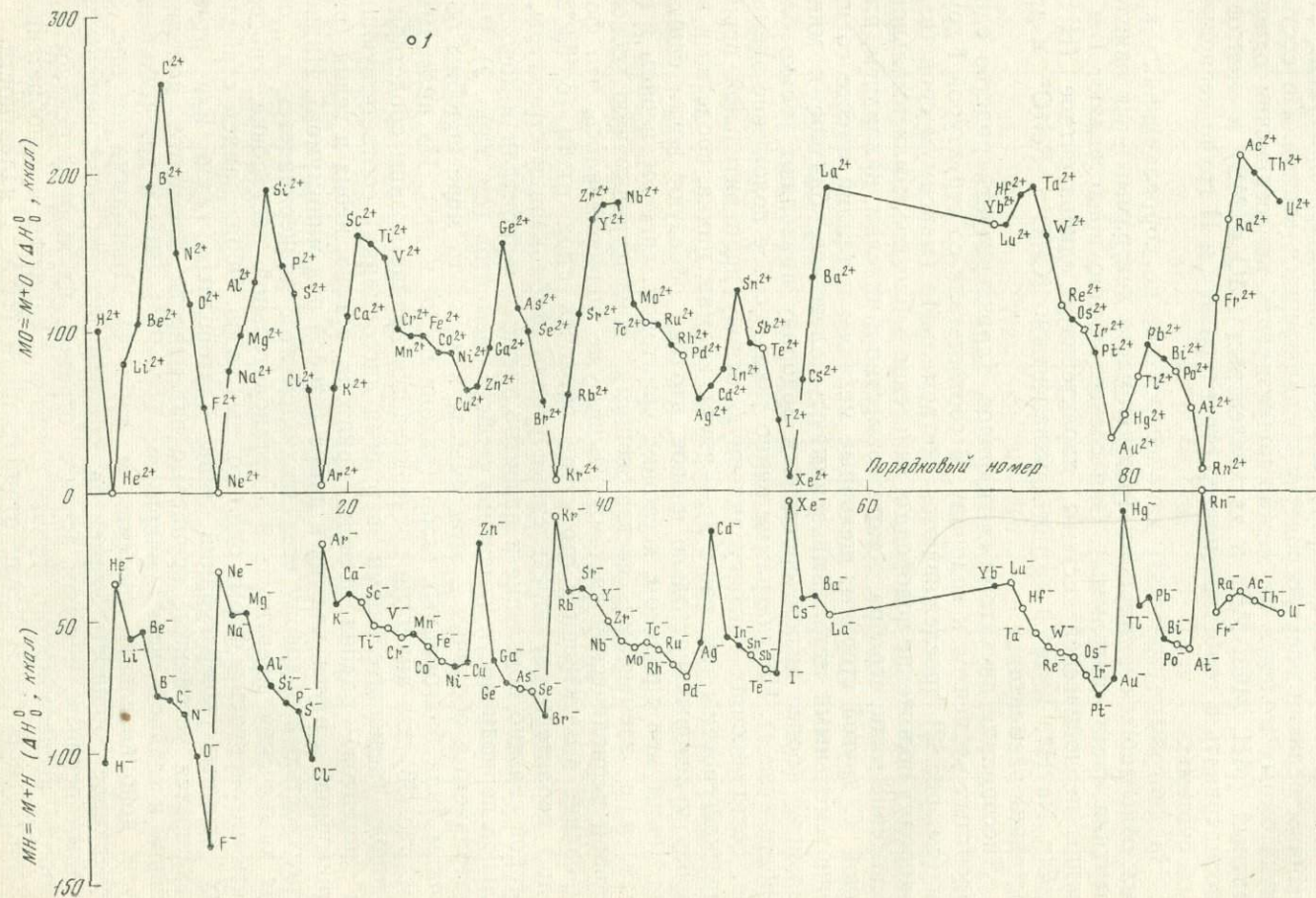


Рис. 33. Периодичность изменения энергий диссоциации газовых молекул гидридов (группа —I) и оксидов (группа +II)

1 — приблизительно оцененные величины (см. табл. 16)

Сродство к кислороду (верхняя часть диаграммы, рис. 33) отражает строение II группы периодической системы в области максимумов сродства к кислороду, приходящихся на элементы подгруппы II-р: C^{2+} — Si^{2+} — Ge^{2+} — Sn^{2+} — Pb^{2+} (II-min₃, см. табл. 13, рис. 27). Кроме того, выявилась дополнительная подгруппа максимальных значений сродства к кислороду: C^{2+} — Si^{2+} — Ti^{2+} — Zr^{2+} — Hf^{2+} — Th^{2+} , аналогичная подгруппе IV-min₁ (см. табл. 13, рис. 26). Минимумы сродства к кислороду приходятся на медь, серебро, золото (верхний ряд минимумов) и благородные газы (нижний ряд минимумов).

Диаграмма (см. рис. 33) схематична в отношении позиции редкоземельных элементов, так как данные по энергиям диссоциации их двухатомных гидридов большей частью отсутствуют или неточны. Энергии диссоциации газообразных окислов этих элементов более представительны (см. табл. 16). Как показано на диаграмме (рис. 34), минимальные значения величин энергии диссоциации в ряду редкоземельных элементов приходятся на европий и иттербий (подгруппа II-min₄, см. табл. 13), что отражает их относительно легкую восстанавливаемость до двухвалентного состояния, а максимумы сродства к кислороду падают на лантан и гадолиний.

На диаграмме химического сродства атомов к сере, определяемого энергиями диссоциации двухатомных молекул MS (рис. 35), намечаются аналогичные периодические закономерности. Главный ряд максимумов сродства к сере отвечает элементам II-р подгруппы: C^{2+} — Si^{2+} — Ge^{2+} — Sn^{2+} — Pb^{2+} (II-min₃, см. табл. 13). Отчетливо проявился также ряд максимумов Ni^{2+} — Pd^{2+} — Pt^{2+} (II-min₂, см. табл. 13). Дополнительно намечается ряд максимумов Ti^{2+} — Zr^{2+} (Nb^{2+})— Ce^{2+} — Hf^{2+} (Ta^{2+})— Th^{2+} (Ac^{2+}). Минимальные значения сродства к сере отвечают Zn^{2+} — Cd^{2+} — Hg^{2+} (подгруппа II-min₂, см. табл. 13), Eu^{2+} и Yb^{2+} (II-min₄, см. табл. 13) и благородным газам (II-max₁) в соответствии с общей структурой группы II (см. рис. 3).

В общем наблюдается соответствие величин энергий диссоциации газовых молекул выведенным выше закономерностям периодического изменения непосредственных свойств элементов (структурам I и II групп, см. рис. 2 и 3). Однако в каждом конкретном случае проявления свойств элементов в химических соединениях редуцируется значение одних подгрупп и усиливается значение других. Относительно сродства к кислороду и сере (см. рис. 34 и 35) значение подгруппы щелочноземельных элементов (II-min₁, см. табл. 13) понизилось (щелочноземельные элементы потеряли свое экстремальное положение), а роль подгруппы II-min₃ возросла (главный максимум сродства к кислороду сместился на элементы II-р подгруппы: C—Si—Ge—Sn—Pb). При этом появилось сходство II и IV групп (выделилась подгруппа элементов: C—Si—Ti—Zr—Ce—Hf—Th).

Наметившиеся периодические зависимости энергии диссоциации позволяют приблизительно оценивать недостающие величины (в табл. 16 они заключены в скобки). Аналогичные периодические зависимости прослеживаются по величинам сродства элементов к водороду, хлору, фтору (по данным табл. 16).

Диаграмма на рис. 36 характеризует элементы по относительному сродству к водороду и кислороду, что отражает наиболее важные соотношения в условиях изменения окислительно-восстановительного режима при восходящей флюидной миграции элементов. Диаграмма позволяет подразделить металлы на ассоциации, отвечающие вариациям окислительно-восстановительных условий. Сильно восстановительная обстановка способствует концентрации золота, меди, палладия, затем платины и никеля, роль которого должна усиливаться при ослаблении восстановительного режима. Этот парагенезис металлов типичен для сульфидных месторождений, связанных с ультраосновными и основными

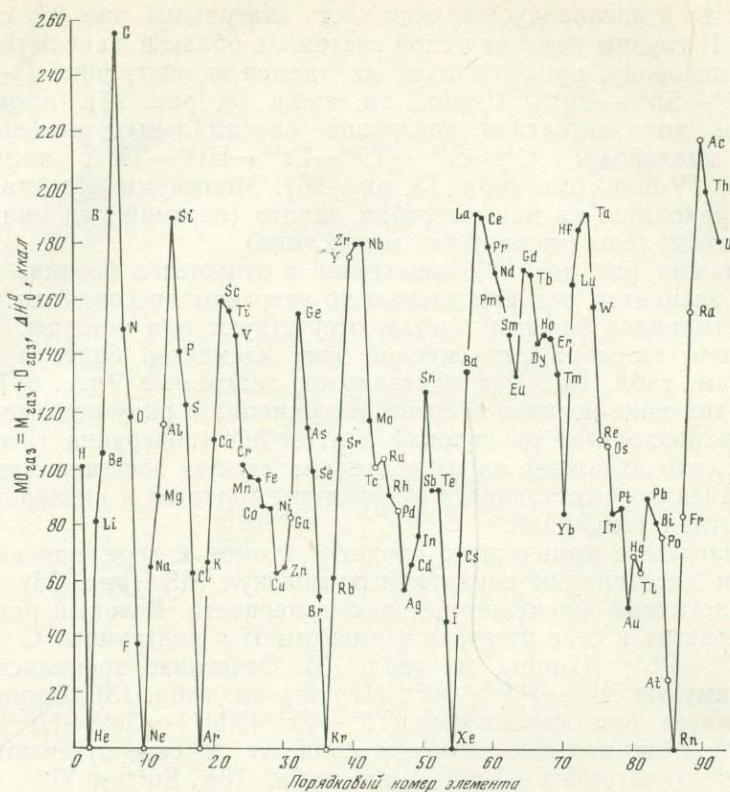


Рис. 34. Периодичность изменения энергии диссоциации (ΔH_0^0) двухатомных газовых молекул $MO_{2\text{газ}} = M_{\text{газ}} + O_{\text{газ}}$ (средство к кислороду) с детализацией в части редкоземельных элементов

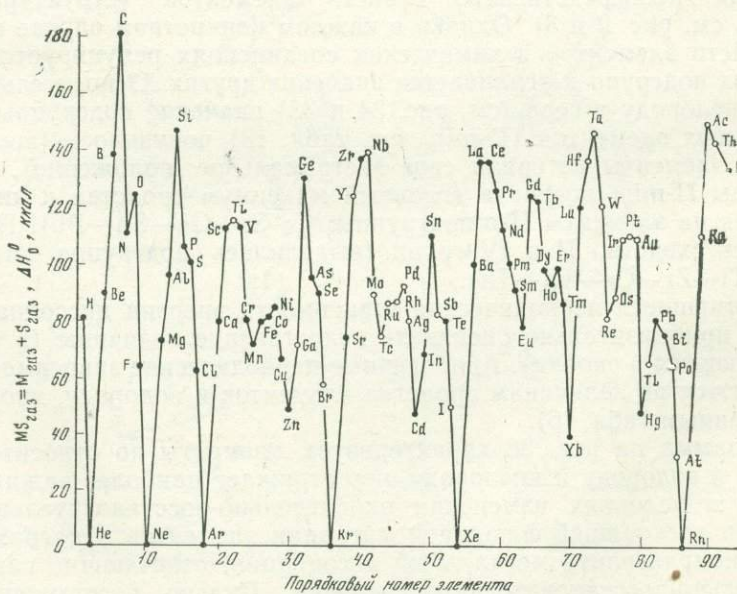


Рис. 35. Периодичность изменения энергии диссоциации (ΔH_0^0) двухатомных газовых молекул $MS_{2\text{газ}} = M_{\text{газ}} + S_{\text{газ}}$ (средство к сере)

носительное сродство к водороду, можно предполагать гидридные формы их нахождения в глубинных зонах, что для щелочных металлов предполагалось ранее на основании термодинамических расчетов [90—92].

Щелочные элементы играют огромную роль в восходящей флюидной миграции рудогенных металлов, стабилизируя их легко растворимые галогенидные и сульфидные комплексы в среде, недосыщенной силикатными и алюмосиликатными компонентами, чему отвечает рассматриваемый ряд относительного сродства. В алюмосиликатной среде соотношения иные вследствие очень сильного сродства щелочных и щелочноземельных металлов к кремнекислородным группировкам. В этой среде проявляется петрогенная природа щелочных элементов, что ведет к связыванию их в силикатах и к распаду во флюидах сульфидных и галогенидных миграционных комплексов рудогенных металлов, что должно сопровождаться их осаждением (и развитием оруденения). Оксифильные металлы отчасти связаны со щелочными процессами (P, Ti, Nb, Ta, Th, Ac и др.), отчасти с кислотными процессами (B, Si, Al, W, Sn, Be и др.).

На рис. 37 и 38 представлены примеры диаграмм особого типа, на которых геохимическая систематика элементов производится по сродству к трем газовым компонентам флюидов: H, O, F (см. рис. 37) и H, O, Cl (см. рис. 38). При построении каждой из этих диаграмм величины сродства элементов к указанным трем компонентам (см. табл. 16) выражались в процентах (приводились к 100), что отвечает

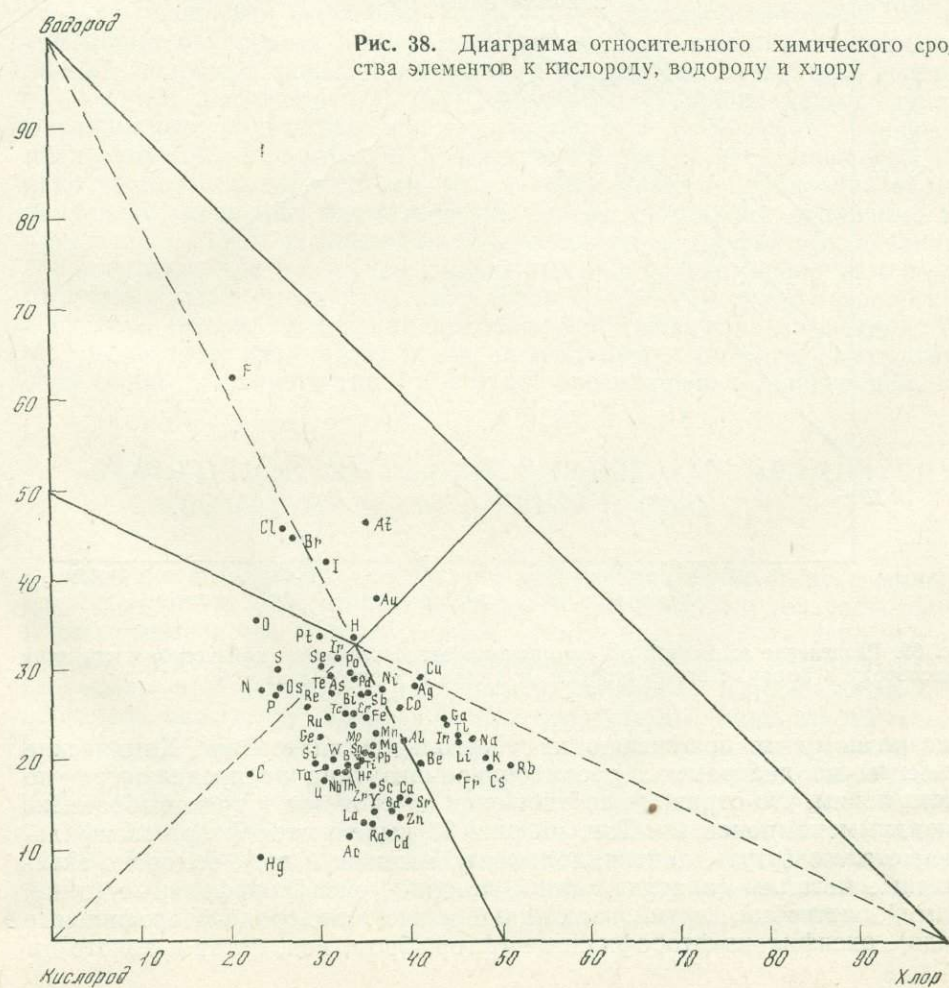


Рис. 38. Диаграмма относительного химического сродства элементов к кислороду, водороду и хлору

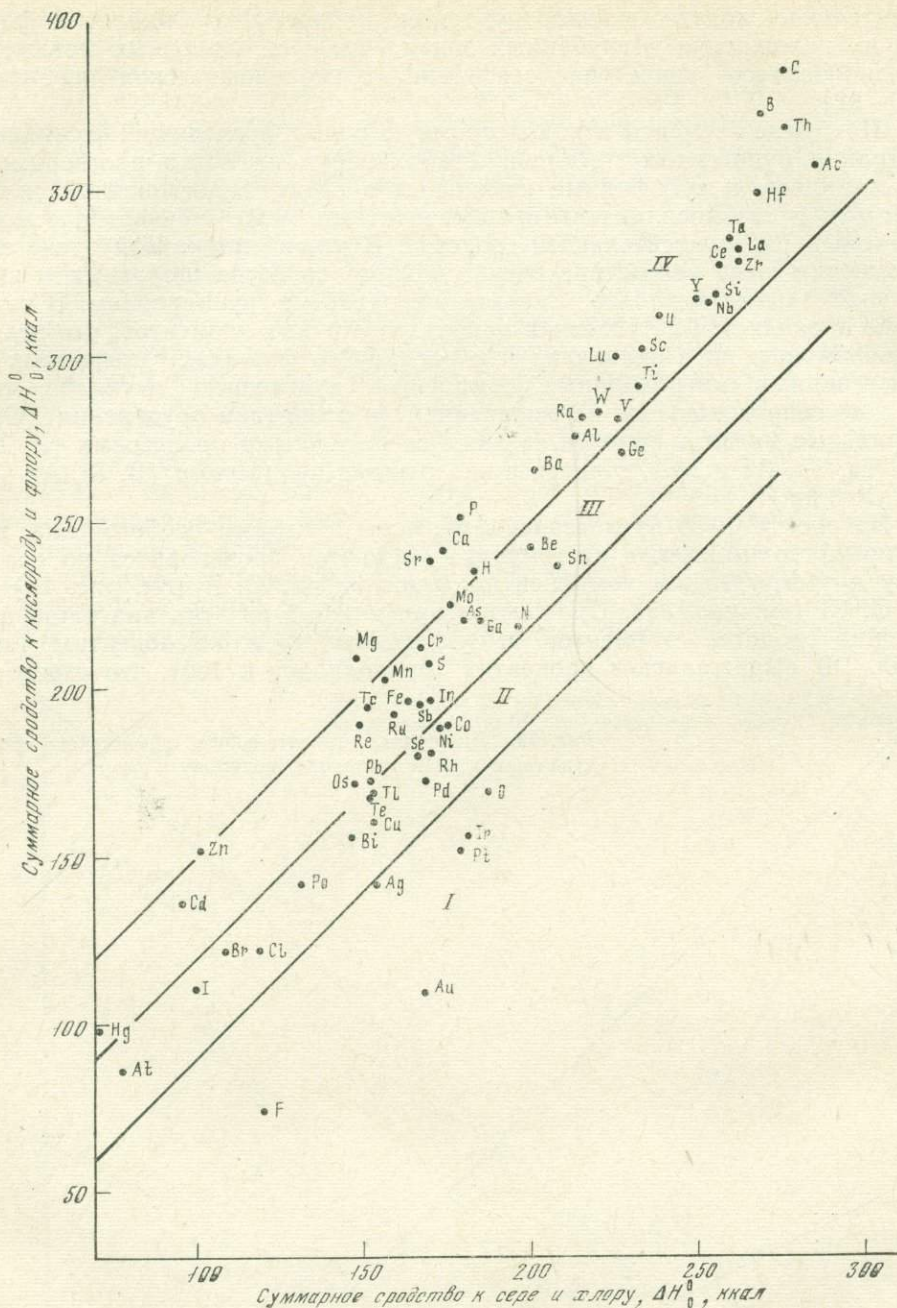


Рис. 39. Разделение элементов по суммарному относительному химическому средству к кислороду и фтору, с одной стороны, и к сере и хлору — с другой

однозначному их положению на треугольной диаграмме. Химические элементы на диаграммах рассматриваемого типа распределяются по шести полям, что отражает соотношения их сродства к трем выбранным флюидным компонентам. Так, на рис. 37 выделяются фторо-оксифильные металлы (ртуть, лантан, вольфрам, мышьяк и др.), водородо-оксифильные металлы (платина, осмий, иридий), оксифторофильные (цинк, кадмий, иттербий, литий, алюминий и др.), водородо-фторофильные (медь), оксифильно-фторофильные (фтор, бром, иод, астат и золото) и

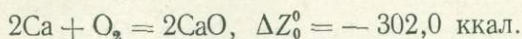
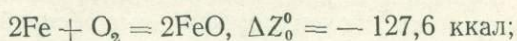
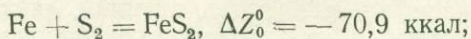
оксифильно-водородофильные (хлор). Сходное подразделение элементов намечается на рис. 38: хлоро-оксифильные (ртуть, актиний, лантан, цирконий, гафний, вольфрам, палладий и др.), водородо-оксифильные (платина, осмий, иридий, фосфор и др.), оксихлорофильные (серебро, литий и др.), водородо-хлорофильные (медь), хлоро-водородофильные (фтор, иод, астат, золото), оксиводородофильные (хлор, бром).

Подразделение химических элементов, которое учитывало бы одновременно их химическое сродство к более чем трем флюидным компонентам, наглядно отразить на плоских чертежах затруднительно. Поэтому на рис. 39 дано подразделение элементов на группы по величинам суммарного сродства к относительно сходным флюидным компонентам — кислороду и фтору, с одной стороны, и к сере и хлору — с другой. Группы химических элементов, которые выделяются на этой диаграмме (I—IV), намечены применительно к условиям газового переноса элементов, при котором должна иметь место их дифференциация, отражающая вариации окислительно-восстановительного режима восходящих флюидных потоков. Относительное сохранение восстановительной обстановки в эвгеосинклинальных подвижных зонах должно стимулировать накопление в них оксифобных химических элементов хлоридно-сероводородного профиля (медь, золото, платиноиды, никель, хром). Более окислительный режим терригенных геосинклиналей должен благоприятствовать рассеянию этих элементов и развитию оловянного, вольфрамового, бериллиевого оруденения. Еще более окислительная обстановка, свойственная фторидным фациям, должна способствовать развитию редкоземельного, уранового, тантало-ниобиевого и фосфорного оруденения. Эта специфика восходящей флюидной миграции элементов может обусловить региональные различия металлогенических провинций, подобных внешней и внутренней зонам Тихоокеанского подвижного пояса, выделенным С. С. Смирновым. Различия такого рода в металлогении подвижных зон сиалического и фемического профилей подчеркивались в работах Е. А. Радкевич и других исследователей. Однако вопрос осложняется тем, что в своем развитии рудообразование подчинено специфике магматических очагов и отражает различные направления и этапы их эволюции. Это дополнительный фактор, связанный с геоструктурным развитием подвижных зон и формированием в них последовательно сменяющих друг друга во времени рудно-петрологических комплексов. Специфика рудоносности тесно связана с кислотно-щелочной эволюцией магматизма, приводящей к развитию магматических серий различного типа, что будет рассмотрено в дальнейшем.

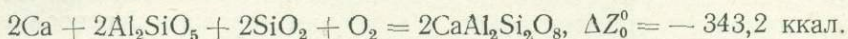
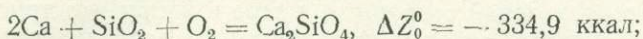
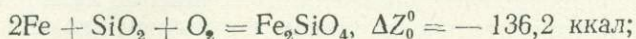
САМОРОДНОЕ СОСТОЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И СРОДСТВО ИХ К КИСЛОРОДУ И СЕРЕ

Понятие «самородное состояние» широко распространено в минералогии, отражая выделение элементов в виде твердых веществ (самородных минералов). Это состояние обычно для углерода (графит, алмаз), серы (ромбическая и моноклинная сера), золота, серебра, платины, осмия, иридия, меди и ряда других элементов. Стабильность этого состояния элементов характеризуется относительно окислителей, соединяясь с которыми элементы входят в состав более сложных минералов (окислов, сульфидов, силикатов, карбонатов и др.). Наибольший интерес представляет стабильность металлов в самородном состоянии относительно важнейших окислителей — кислорода и серы. В простейшем случае химическое сродство металлов к кислороду или сере определяется реакциями их с молекулярными газами (в расчете на одну молекулу O_2 или S_2) с образованием простых окислов или сульфидов (вели-

чины ΔZ приводятся для абсолютного нуля температуры):



Эти реакции могут усложняться в приложении к различным геохимическим средам, в которых образуются не простые окислы, а более сложные соединения, например силикаты или алюмосиликаты:



Приведенные соотношения показывают, что с переходом к геохимическим средам, содержащим избыток кремнезема и затем кремнезема и глинозема, химическое сродство к кислороду таких металлов, как кальций, резко усиливается. С другой стороны, имеются металлы (рудогенные металлы, такие, как свинец, ртуть, серебро, золото и др.), индифферентные по отношению к кремнезему, для которых этот эффект отсутствует или незначителен.

Приведенные выше значения ΔZ реакций относятся к стандартному общему давлению и абсолютному нулю температуры. При абсолютном нуле осуществляются условия максимального химического сродства между атомами (в этих условиях энтальпийный эффект реакций целиком обусловлен работой химических сил $\Delta H_0^0 = \Delta Z_{00}$). Энтальпийный эффект химических реакций при изменении температуры изменяется сравнительно мало, так что при абсолютном нуле и при стандартной температуре ($T=298^\circ \text{K}$) энтальпийные эффекты реакции близки, и имеет место соотношение:

$$\Delta H_0^0 = \Delta Z_0^0 \approx \Delta H_{298}^0.$$

Оно позволяет использовать величину теплового эффекта при стандартной температуре (легко вычисляемого по табличным термодатным данным) в качестве меры химического сродства элементов, относящегося к температурной области, близкой к абсолютному нулю (абсолютного химического сродства). Это тем более важно, что данных для вычисления величины ΔZ_0^0 во многих случаях недостаточно.

Величина ΔZ реакций, численно равная относительному химическому потенциалу кислорода, серы или другого летучего компонента (химическое сродство металлов), при повышении температуры возрастает (по абсолютной величине уменьшается). Это свидетельствует о понижении химического сродства элементов (усилении тенденции к распаду соединений). Давление на твердые фазы для большинства металлов оказывает аналогичное воздействие, способствуя металлизации соединений с выделением газовой фазы. Исключения составляют щелочные и наиболее основные щелочноземельные металлы, химическое сродство которых к кислороду и другим летучим компонентам усиливается с ростом давления. Это обусловлено очень плотной структурой их соединений с летучими компонентами, объем которых меньше объема соответствующих металлов.

Расчеты сродства элементов, находящихся в твердом состоянии, к кислороду и сере (газообразным молекулам O_2 и S_2), определяющие тенденции элементов к выделению в самородном состоянии, к вхождению в сульфиды, в окислы, в силикаты и алюмосиликаты, достаточно надежны уже при стандартной температуре (табл. 17 и 18). Пересчет

Таблица 17

Свободная энергия (ΔZ_{298}^0 , ккал) реакций, определяющих химическое средство элементов в твердом состоянии (М) к кислороду ($2/m M_n O_m = 2n/m M + O_2$) и сере ($2/m M_n S_m = 2n/m M + S_2$) и относительное средство ($2/m M_n O_m + S_2 = 2/m M_n S_m + O_2$)

Элемент	Химическое средство, ккал			Элемент	Химическое средство, ккал		
	к кислороду	к сере	относительное		к кислороду	к сере	относительное
Ag ⁺	5,380	38,244	-32,864	Dy ³⁺	282,129	211,120	90,500
Au ⁺	-28,000	32,000	-60,000	Fe ³⁺	118,544	58,453	60,091
Cs ⁺	131,200	173,632	-42,432	Ga ³⁺	159,055	99,653	59,402
Cu ⁺	70,044	60,840	9,204	In ³⁺	132,557	72,848	59,709
Fr ⁺	143,000	167,106	-24,106	La ³⁺	272,031	205,668	81,031
K ⁺	153,948	212,300	-58,352	Sb ³⁺	99,653	43,989	55,664
Li ⁺	268,658	249,120	19,538	Sc ³⁺	283,944	165,120	118,824
Na ⁺	180,322	198,806	-18,484	Tl ³⁺	51,200	34,053	17,147
Rb ⁺	136,176	178,202	-42,026	U ³⁺	246,000	(165,000)	81,000
Tl ⁺	70,000	61,080	8,920	V ³⁺	181,480	(91,582)	89,898
Ba ²⁺	263,988	230,166	33,822	Y ³⁺	289,411	203,120	89,166
Be ²⁺	272,242	130,038	142,204	Ge ⁴⁺	124,660	55,583	69,077
Ca ²⁺	288,704	245,260	43,444	Hf ⁴⁺	252,566	(172,000)	80,566
Cd ²⁺	108,200	92,332	15,868	Mo ⁴⁺	127,447	76,291	51,156
Co ²⁺	102,860	60,720	42,140	Os ⁴⁺	49,396	50,650	-1,254
Cu ²⁺	61,838	42,560	19,278	Pt ⁴⁺	19,351	43,632	-24,281
Fe ²⁺	120,202	67,558	52,644	Re ⁴⁺	94,711	61,327	33,384
Ge ²⁺	101,400	52,520	48,880	Ru ⁴⁺	60,430	69,966	-9,536
Hg ²⁺	27,996	43,312	-15,316	Si ⁴⁺	204,646	67,620	137,026
In ²⁺	115,768	74,332	41,386	Sn ⁴⁺	124,266	57,143	67,123
Mg ²⁺	272,174	184,474	87,700	Th ⁴⁺	279,433	127,642	151,794
Mn ²⁺	173,440	123,978	49,462	Ti ⁴⁺	212,559	119,572	92,987
Ni ²⁺	101,148	55,862	45,286	U ⁴⁺	246,620	138,861	107,703
Pb ²⁺	90,080	65,044	25,036	W ⁴⁺	127,564	65,212	62,352
Pd ²⁺	42,020	54,054	-12,034	Zr ⁴⁺	248,505	153,872	94,633
Pt ²⁺	21,514	55,902	-34,388	Ir ⁴⁺	28,000	50,620	-22,620
Ra ²⁺	235,000	230,000	5,000	Mn ⁴⁺	(143,214)	63,909	74,305
Sn ²⁺	122,800	70,856	51,944	Ce ⁴⁺	245,330	170,620	74,480
Sr ²⁺	274,570	233,174	41,396	As ⁵⁺	74,933	(24,000)	50,933
Ti ²⁺	237,380	146,856	90,524	Nb ⁵⁺	168,656	(75,653)	93,003
Zn ²⁺	152,178	116,366	35,812	P ⁵⁺	129,994	35,069	94,925
Ac ³⁺	283,300	200,000	83,300	Sb ⁵⁺	82,670	(25,286)	57,384
Al ³⁺	252,181	131,793	120,388	Ta ⁵⁺	182,822	(96,752)	86,070
As ³⁺	91,800	44,292	47,508	V ⁵⁺	135,704	(42,024)	93,680
Au ³⁺	-12,533	(36,000)	-48,533	Mo ⁶⁺	106,400	(40,019)	66,381
B ³⁺	189,914	57,072	132,842	Tc ⁶⁺	73,460	(32,019)	41,441
Bi ³⁺	78,676	43,485	35,191	U ⁶⁺	182,689	(104,387)	78,533
Ce ³⁺	272,395	201,539	60,150	W ⁶⁺	121,753	(49,013)	72,740
Cr ³⁺	168,886	107,325	61,561	Re ⁷⁺	74,978	(16,346)	58,632

этих величин применительно к условиям высоких температуры и давления на твердые фазы (P_s) [85] принципиально не изменяет соотношение химического средства элементов, изображенных на рис. 40 (см. стр. 81), для стандартных условий. На этой диаграмме по осям ординат и абсцисс отлагаются величины химического средства к кислороду ($\Delta Z_{298}''$) и сере ($\Delta Z_{298}'''$), а пунктирными линиями характеризуются относительное средство (линии положительного наклона, $\Delta Z_{298}'' - \Delta Z_{298}'''$) и общее средство элементов к кислороду и сере (линии отрицательного накло-

Таблица 18

Характеристика химического сродства некоторых металлов к кислороду при избытке кремнезема и глинозема (реакции образования силикатов и алюмосиликатов)

Реакция	$-\Delta Z_{298}^0$ ккал	
	металл	
	твердый	газообразный
$4/3Al + 2/3SiO_2 + O_2 = 2/3Al_2SiO_5$	253,029	455,642
$2Ba + SiO_2 + O_2 = Ba_2SiO_4$	328,014	486,540
$2Be + SiO_2 + O_2 = Be_2SiO_4$	283,961	532,414
$2Ca + SiO_2 + O_2 = Ca_2SiO_4$	319,376	498,782
$2Ca + 2Al_2SiO_5 + 2SiO_2 + O_2 = 2CaAl_2Si_2O_8$	333,960	513,366
$2Fe + SiO_2 + O_2 = Fe_2SiO_4$	125,034	413,302
$4K + 2SiO_2 + O_2 = 2K_2SiO_3$	290,808	460,086
$4K + 2Al_2SiO_5 + 10SiO_2 + O_2 = 4KAlSi_3O_8$	354,592	526,086
$4Li + SiO_2 + O_2 = Li_4SiO_4$	318,498	551,570
$4Li + 2Al_2SiO_5 + 2SiO_2 + O_2 = 4LiAlSiO_4$	335,228	567,774
$2Mg + SiO_2 + O_2 = Mg_2SiO_4$	287,292	452,760
$2Mn + SiO_2 + O_2 = Mn_2SiO_4$	185,382	416,168
$4Na + SiO_2 + O_2 = Na_4SiO_4$	255,431	456,486
$4Na + 2Al_2SiO_5 + 10SiO_2 + O_2 = 4NaAlSi_3O_8$	316,288	506,574
$2Pb + SiO_2 + O_2 = Pb_2SiO_4$	93,254	286,634
$2Sr + SiO_2 + O_2 = Sr_2SiO_4$	324,788	498,160
$2Zn + SiO_2 + O_2 = Zn_2SiO_4$	159,365	315,557
$Zr + SiO_2 + O_2 = ZrSiO_4$	252,038	498,094

на, $\Delta Z_{298}' + \Delta Z_{298}''$). Относительным сродством элементов определяются их тенденции связываться в составе сульфидов или входить в состав кислородных соединений (окислов, силикатов, алюмосиликатов). Общее сродство характеризует химическую активность элементов (их тенденцию образовывать химические соединения с кислородом и серой или выделяться в виде самородных элементов). Положение каждого элемента данной валентности определяется на диаграмме его тройной точкой, которая находится на пересечении границ, разделяющих поля стабильности фаз — самородной (металлической и др.), сульфидной и окисной (а также силикатной или алюмосиликатной), что показано на диаграмме в виде фазовых схем. Соответственно для каждого элемента на диаграмме легко представить поля его устойчивости в составе различных фаз. Размерами этих полей характеризуются тенденции элементов выделяться в самородном состоянии или входить в состав сульфидов и кислородных соединений. Группы металлов (I—VI) намечаются в порядке возрастания химического сродства к кислороду относительно серы (в порядке повышения индифферентности к сере). В каждой группе выделены подгруппы: *A, B, C, D, E, F*. В этой последовательности расположены металлы, все более химически активные, образующие прочные связи с кислородом и серой. При этом сокращаются возможности выделения их в самородном состоянии. Подгруппы *A* охватывают химические элементы, для которых самородное состояние является обычным (золото, серебро, ртуть, металлы платиновой группы). К ним тесно примыкают медь, висмут, рений (подгруппы *B*). Сюда относятся металлы, выделяющиеся в самородном состоянии только в специфических восстановительных условиях. Для металлов подгрупп *C, D, E, F* самородное состояние в условиях земной коры исключается.

Металлы групп I и II можно назвать сульфурофильными, учитывая их высокую тенденцию связываться в составе сульфидов или мигрировать в форме гидросульфидных комплексов, обусловленную высоким химическим сродством к сере (относительно кислорода). Особенно сильно относительное сродство к сере проявлено у золота, серебра, платиноидов и ртути. Несколько меньше оно выражено у меди и других металлов этих групп — свинца, цинка, молибдена, кобальта, никеля, двухвалентного олова (металлы перечислены в порядке понижения относительного сродства к сере). Перечисленными группами (I—II) охватываются металлы сульфидных руд.

Группы III—IV отражают последовательное нарастание химического сродства металлов к кислороду относительно серы. К этим группам относятся оксифильные металлы, связанные в пределах земной коры в кислородных соединениях и проявляющие высокую тенденцию к миграции в кислородных комплексах (индифферентные по отношению к сере). На диаграмме отражены наиболее устойчивые и распространенные их парагенезисы (четыревалентные олово и вольфрам, ниобий и тантал, цирконий и гафний и др.).

С ростом оксифильности металлов в направлении I→IV усиливается их тенденция накапливаться во все более окислительной обстановке. С вариациями кислородного потенциала могут быть связаны закономерные изменения металлического состава оруденения. Усиление окислительной обстановки должно приводить к смене медного, свинцового, цинкового оруденения вольфрамовым, молибденовым или оловянным, медно-никелевого (сульфидного) — железным (магнетитовым) и марганцевым, платинового — хромитовым и т. д.

Анализ влияния температуры (T) и давления на твердые фазы (P_s), приводившийся ранее [85], показал, что влияние давления на сродство элементов к кислороду и сере противоположно влиянию температуры. С ростом давления металлы утрачивают сульфурофильные свойства (номер их группы повышается: I→II, II→III, III→IV), что связано с более плотной структурой окислов по сравнению с сульфидами: положительные объемные эффекты сульфидных реакций обычно больше объемных эффектов реакций с участием окислов. При давлении $P_s = 100$ кбар из числа рудогенных металлов сульфурофильные свойства сохраняют (остаются в группах I и II) только золото, платина, рутений, ртуть и медь. Остальные сульфурофильные металлы перемещаются в группу III, утрачивая в значительной мере относительное химическое сродство к сере. Характерна относительная «стойкость» одновалентной меди, образующей плотный сульфид Cu_2S , сопоставимый по плотности с окислом Cu_2O , и сохраняющей прочные связи с серой в широком диапазоне давления. В геохимической систематике металлов В. Гольдшмидта медь рассматривалась в качестве эталона высокого химического сродства к сере, и была выделена группа халькофильных элементов, близких по свойствам к меди и образующих устойчивые парагенезисы с медью в сульфидных рудах [28, 161, 162]. С переходом к условиям высокого давления свойства металлов в отношении сродства к кислороду и сере становятся более контрастными: у металлов со щелочными свойствами (щелочные и отчасти щелочноземельные) химическое сродство к кислороду и сере возрастает (они характеризуются отрицательными объемными эффектами реакций), у других металлов оно заметно снижается (положительные объемные эффекты реакций). Вывод об усилении химического сродства к летучим компонентам у щелочных металлов с ростом давления (P_s) имеет важное петрологическое значение, позволяя в большей мере приблизиться к пониманию состава и вероятных парагенезисов минералов и химических элементов во внутренних геосферах, находящихся в условиях очень высокого давления [90]. Давление оказывает стабилизирующее влияние на соединения металлов

этого типа с летучими компонентами, а снижение давления способствует их дегазации. В этом отношении щелочные металлы отличаются от других металлов, объем которых всегда меньше объема соединений их с летучими компонентами: $2\text{MgO} = 2\text{Mg} + (\text{O}_2)$; $\Delta V_s = -5,5 \text{ см}^3$; $\text{MgH}_2 = \text{Mg} + (\text{H}_2)$; $\Delta V_s = -4 \text{ см}^3$ и т. д.

При возрастании давления на твердые фазы расширяются поля стабильности соединений щелочных и некоторых щелочноземельных металлов с газами; наоборот, соединения других металлов неустойчивы — происходит их «металлизация». Возрастание температуры усиливает этот эффект. Увеличение давления на твердые фазы приводит к возникновению газосодержащих соединений легких металлов и, наоборот, к дегазации (металлизации) соединений других металлов. По-видимому, в мантии, на глубинах более 200 км, устойчивы соединения летучих компонентов со щелочными металлами в парагенезисах с другими металлами в самородном состоянии.

Химическое сродство металлов к кислороду и сере варьирует в зависимости не только от температуры и давления, но и от геохимической обстановки минералообразования. Переход к условиям насыщения кремнием приводит к резкому повышению химического сродства к кислороду щелочных и щелочноземельных металлов, что характеризуется расчетами табл. 18 и изображено на графике рис. 40. При насыщении кремнеземом и глиноземом щелочные металлы перемещаются из группы I-D (элементов с ярко выраженными сульфурофильными свойствами) в группы III-E и IV-E (элементов, связанных в кислородных соединениях и индифферентных по отношению к сере). Таким образом, изменяются парагенезисы химических элементов. Этим эффектом (значительным изменением химического сродства к кислороду с переходом к кремнеземистым средам) петрогенные химические элементы отличаются от рудогенных металлов, относительно индифферентных к кремнезему (см. положение на рис. 40 цинка, свинца для равновесий их с окислами и силикатами).

Химическое сродство к кремнезему во многом определяет разделение элементов на парагенетические сообщества, отвечающие, с одной стороны, петрогенезису (петрогенные элементы), с другой стороны, рудообразованию (рудогенные элементы).

На графике (рис. 40) намечается прямая корреляция между общей индифферентностью элементов и относительным сродством к сере: при понижении общего сродства относительное сродство элементов к кислороду также понижается. Соответственно выделяются ряды элементов, в которых их химическая активность возрастает и одновременно понижается относительное сродство к сере:

I-A → II-B → III-B (III-C) → IV-C;

II-C → III-D → IV-E;

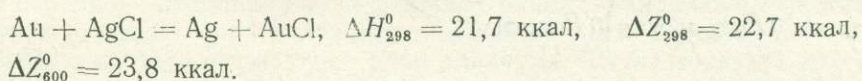
I-D → II-E (II-F) → III-E (III-F) → IV-F.

Перечисленные ряды групп отвечают в указанной последовательности общему нарастанию щелочных свойств элементов, которое коррелируется с понижением их общей индифферентности.

Соотношения химических элементов, намечающиеся по сродству к кислороду, сере и способности выделяться в самородном состоянии, определяют общую их геохимическую систематику. Систематика элементов в этом плане привлекает к себе внимание со времени классических исследований В. М. Гольдшмидта, который еще в 1924 г. химические элементы подразделял на сидерофильные (Fe, Co, Ni, Mo, Tc, Ru, Rh, Os, Ir, Pt), халькофильные (Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, S, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Au, Hg, Tl, Pb, Bi) и литофильные (Li, Be, B, C, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, I, Cs, Ba, Th, Hf, Ta, W, Ra, U, TR). Эта систематика отражает распределение химических элементов между металлической, сульфидной и силикатной

фазами в метеоритах. Сродство металлов к кислороду в качестве основы их геохимического разделения использовалось А. П. Виноградовым [17], который по величинам давления кислорода в равновесиях металлов с их окислами при температуре плавления железа наметил такой ряд убывающего сродства к кислороду: Nb, U, Al, Ti, Mn, Cr, Zn, W, Mo, Fe, Ga, Sn, Ge, Ni, Sb, Co, Cu, Pt, Pd, Ir, Au. Усложнения этого ряда связаны с влиянием давления и сродства к другим компонентам, особенно к сере [85]. Эти расчеты отражают главные черты поведения металлов в глубинах Земли. Наиболее легко восстанавливающиеся металлы (Au, Pt, Cu и др.) обычны в самородном состоянии даже на поверхности Земли (медь при наличии серы образует сульфиды), дальше следуют металлы (до железа включительно), самородное состояние которых в земной коре связано с особыми восстановительными условиями (обычно они образуют окислы или сульфиды). Они накапливаются также в металлической фазе метеоритов. Восстановление до металлического состояния остальных металлов связано с особым восстановительным режимом и в природных условиях проблематично.

Проблема твердого (самородного) состояния элементов важна в приложении к золотому оруденению. Золото индифферентно к окислителям (кислороду, сере, хлору) и обычно осаждается в металлическом состоянии совместно с серебром, содержанием которого определяется его проба. Золото отличается высоким электросродством, и окислителем его является хлор. Анализ хлоридных равновесий золота обнаруживает закономерное смещение их в зависимости от температуры [173], например:

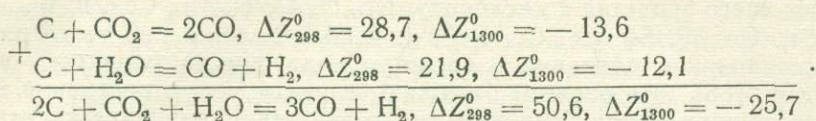


Повышение температуры усиливает смещенность равновесий подобного типа влево (ΔZ_T^0 возрастает), что определяет обычное повышение пробы золота в ходе оруденения с ростом температуры при прочих равных условиях. С этим температурным эффектом связаны закономерности изменения характера золотой минерализации, наблюдаемые в рудной зональности и в зависимости от регионального метаморфизма [97].

Золото, серебро, платина и платиноиды, ртуть и др. в рудных месторождениях не образуют кислородных соединений, так что их тенденция к выделению в самородном состоянии определяется в основном их химическим сродством к сере, по величине которого они образуют такой ряд: Au, Ag, Pt, Hg, Ir, Pd, Os, Ru. В этом ряду, согласно расчетам, нарастает тенденция элементов к вхождению в состав сульфидов (см. рис. 40). Расчеты относятся к стандартной температуре. С переходом к высокой температуре соотношения металлов несколько изменяются. Так, по экспериментальным данным [69], намечается такой высокотемпературный ряд платиноидов, перечисленных в порядке возрастания их способности входить в состав пирротина: платина — осмий — рутений — палладий — иридий — родий. Платиноиды образуют с серой стехиометрические соединения (PtS, OsS, PdS и др.) и вследствие этого наиболее легко замещают железо в составе троилита и пирротинов, наиболее бедных серой (Fe, Pt)S, в которых содержание платиноидов достигает нескольких процентов. При отклонении от стехиометрических соотношений FeS_{1+x} возможности замещения железа платиноидами сокращаются [69]. Образованию пирротинов, богатых серой, способствует усиление окислительной обстановки [83, с. 134], которая должна сокращать возможности рассеяния платиноидов в пирротине (благоприятствовать выделению их в самородном состоянии).

Из числа неметаллов, обычных в самородном состоянии, рассмотрим углерод. В глубинных породах он представлен графитом, который при давлении выше 40 кбар и температуре более 1000°С (в мантии) смег

ется алмазом. Устойчивость графита и алмаза определяется восстановительным режимом, ограничивающим возможности окисления углерода ($C + 0,5 O_2 = CO$, $C + O_2 = CO_2$). Схематически равновесия графита или алмаза с флюидами характеризуются такими реакциями (ΔZ_T^0 , ккал):



При низкой температуре самородный углерод устойчив в равновесии с окисленными формами газов ($CO_2 + H_2O$), а при возрастании температуры в равновесной газовой смеси увеличивается доля восстановленных газов ($CO + H_2$). Рассматриваемые реакции характеризуются большими положительными объемными эффектами (происходят с увеличением числа газовых молекул $CO_2 \rightarrow 2CO$, $H_2O \rightarrow CO + H_2$), что определяет влияние на них давления, противоположное влиянию температуры: повышение давления смещает реакции влево (стабилизирует ассоциацию $C + CO_2 + H_2O$), а температура смещает реакции вправо (стабилизирует ассоциацию $H_2 + CO$).

При стандартном давлении ($P = 1$ атм) состав флюидов, равновесных с графитом (соотношение в них парциальных термодинамических давлений окисленных P_{CO_2} и P_{H_2O} и восстановленных P_{CO} и P_{H_2} форм), определяется уравнением:

$$\frac{\Delta Z_T^0}{RT} = \ln P_{(CO_2+H_2O)} - \ln P_{(3CO+H_2)}$$

ΔZ_T^0 в условиях низкого давления и повышенной температуры имеет большое отрицательное значение ($\Delta Z_{1300}^0 = -25,7$ ккал), что отражает преобладание восстановленных форм (CO и H_2) над окисленными (CO_2 и H_2O) в составе флюидов, равновесных с графитом. Учитывая большие положительные объемные эффекты реакций окисления графита, в результате которых вдвое увеличивается число газовых молекул $CO_2 + H_2O \rightarrow 3CO + H_2$, можно полагать, что повышение давления с переходом к глубинным зонам должно увеличивать свободную энергию (ΔZ_T^0) с соответствующим смещением реакций влево:

$$\Delta Z_T^P = \Delta Z_T^0 + \int_1^P \Delta V dP.$$

Соответственно в составе флюидов должна возрасть роль окисленных компонентов (CO_2 и H_2O) относительно восстановленных (CO и H_2). В наиболее глубинных зонах крайне высокого давления флюиды, равновесные с графитом или алмазом, вследствие этого должны иметь существенно окисленный состав ($CO_2 + H_2O$). Это находится в соответствии с данными о составе флюидов, образующих включения в алмазе [177, 178], в которых доминируют H_2O (16,5—67,0 объемн.%) и CO_2 (7,5—19%) над остальными газами (N_2 , Ar , CH_4 , CO , H_2). Окисленный состав флюидов обусловлен в данном случае перераспределением элементов между различными формами флюидных компонентов под влиянием общего давления и не связан с усилением окислительной обстановки. Самородный углерод (графит, алмаз), находящийся в избытке, является окислительно-восстановительным буфером ($C + O_2 = CO_2$), препятствующим существенному отклонению химического потенциала кислорода от равновесных буферных значений, зависящих от давления CO_2 .

Рассмотренные соотношения показывают, что благодаря высокому давлению в глубинных геосферах оказываются совместимыми окисление компонентов флюидов (H_2O , CO_2) и самородное состояние углерода

(графит, алмаз). Преобладание H_2O и CO_2 во флюидах должно оказывать сильное влияние на плавление мантийных пород с образованием углеродистых водно-углекислых ультраосновных магм, например кимберлитовых. Они имеют наиболее глубинное происхождение, как можно судить по выносимым ими включениям алмазоносных эклогитов и гранатовых перидотитов, и показательно в связи с этим наличие в продуктах их кристаллизации (кимберлитах) первичных водных минералов (флогопита, биотита, в том числе во включениях в алмазе [160]) и карбонатов. Большая роль углекислоты прослеживается также в платформенных формациях ультраосновных пород, с которыми связаны карбонатиты. В ассоциацию с ними обычно входят также ультраосновные нефелиновые породы (нефелиновые сиениты, хибиниты, ийолиты, уртиты и др.). Компонентный состав флюидов, сопровождающих развитие щелочного платформенного магматизма, характеризуется значительным участием углеводородов [114, 115]. Особенно богаты углеводородами флюидные включения в минералах (нефелине и др.) из магм глубинной кристаллизации. Углеводородные компоненты флюидов нестойкие и разлагаются при повышении температуры, как можно судить по изменению ΔZ_T^0 (в ккал):

$$CH_4 = C + 2H_2, \quad \Delta Z_{298}^0 = 12,1, \quad \Delta Z_{1300}^0 = -12,6.$$

Однако объемные эффекты разложения положительные, и повышение давления должно стабилизировать углеводородные соединения. Наличие их и нередкое преобладание во флюидах ранних, наиболее высокотемпературных стадий кристаллизации щелочных магм определенно свидетельствует о стабилизирующей роли давления. Чтобы показать это, рассмотрим реакции с главными флюидными компонентами H_2O , CO_2 , CO , H_2 , CH_4 и графитом (табл. 19). Термодинамические характеристики этих реакций рассчитаны по справочникам [52, 185] и приблизительным данным по объемам различных газов при давлениях 1, 5 и 10 кбар [109 и др.]. Соотношения энтальпийных и объемных эффектов рассматриваемых реакций приблизительно определяют наклоны соответствующих им линий на диаграмме (рис. 41) давление (P) — температура (T), на которой намечаются флюидные фации, т. е. поля, характеризующиеся определенной ассоциацией флюидных компонентов в системе углерод — водород — кислород. Эти ассоциации показаны на треугольных схемах и нуждаются в пояснениях.

В любом флюиде, отвечающем рассматриваемой системе, содержатся компоненты всевозможных сочетаний атомов углерода, водорода и кислорода, но парциальные давления их варьируют в зависимости от устойчивости (H_2O , CO_2 , H_2 , CH_4 и др.), что характеризуется реакциями в табл. 19. Линии реакций на диаграмме (см. рис. 41) разделяют области преобладания (по величинам термодинамических давлений) одних флюидных компонентов над другими, намечаются как бы парагенезисы этих доминирующих компонентов, отображенные на треугольных схемах. Выделяются два типа парагенезисов флюидных компонентов, перечисляемых в последовательности возрастания давления: без углеводородов — $H_2 + CO + H_2O$, $C + H_2O + CO$, $C + H_2O + CO_2$; с углеводородами — $C + H_2 + CO$, $C + CH_4 + CO$, $CH_4 + H_2O + CO$, $C + H_2O + CO$, $C + CH_4 + H_2O$. В общем давление — важный фактор стабилизации во флюидах сложных многоатомных газовых молекул CH_4 , H_2O , CO_2 в равновесиях с самородным углеродом. С другой стороны, роль двухатомных флюидных компонентов (H_2 и CO) при увеличении давления последовательно сокращается.

Химическое сродство, определяемое реакциями рассмотренного выше типа (см. рис. 40), по существу относится не к химическим элементам, а к их твердым фазам (самородным элементам) в их отношении к двухатомным газам (O_2 и S_2). Эти состояния характеризуют элементы (кро-

Таблица 19

Термодинамические характеристики газовых реакций

Реакция	T=298°K				
	ΔH_T^0	ΔZ_T^0	ΔV_1	ΔV_5	ΔV_{10}
$H_2O + CO = H_2 + CO_2$	-9,8	-6,8	0,790	0,200	0,070
$C + CO_2 = 2CO$	41,2	28,7	2,173	0,753	0,533
$C + 2H_2O = 2H_2 + CO_2$	21,5	15,0	3,753	1,153	0,927
$C + H_2O = H_2 + CO$	31,4	21,8	2,963	0,953	0,603
$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$	49,2	34,0	5,090	1,430	0,920
$3C + 2H_2O = 2CO + CH_4$	44,9	31,6	3,799	1,429	0,889
$CH_4 = C + 2H_2$	17,9	12,1	2,127	0,477	0,317

Примечание. ΔV_1 , ΔV_5 , ΔV_{10} — приближительные величины объемных эффектов реакций при 1, 5 и 10 кбар соответственно (в кал/бар); ΔH_T^0 , ΔZ_T^0 — приращения энтальпии и свободной энергии при стандартном давлении (в ккал).

ме серы и инертных газов), принятые в термодинамике в качестве стандартных. Рассчитанные по отношению к ним стандартные термодинамические характеристики хорошо отображают тенденцию элементов к выделению в самородном состоянии. Мерой этой тенденции является, как отмечалось, общее химическое сродство ($\Delta Z'_{298} + \Delta Z''_{298}$), указывающее на отношение химических элементов к процессам их окисления кислородом, серой и другими окислителями. Возрастание общего сродства прямо коррелируется со способностью химических элементов вступать в соединения с кислородом и серой, что ограничивает их способность к выделению в самородном состоянии. В общем же стандартные термо-

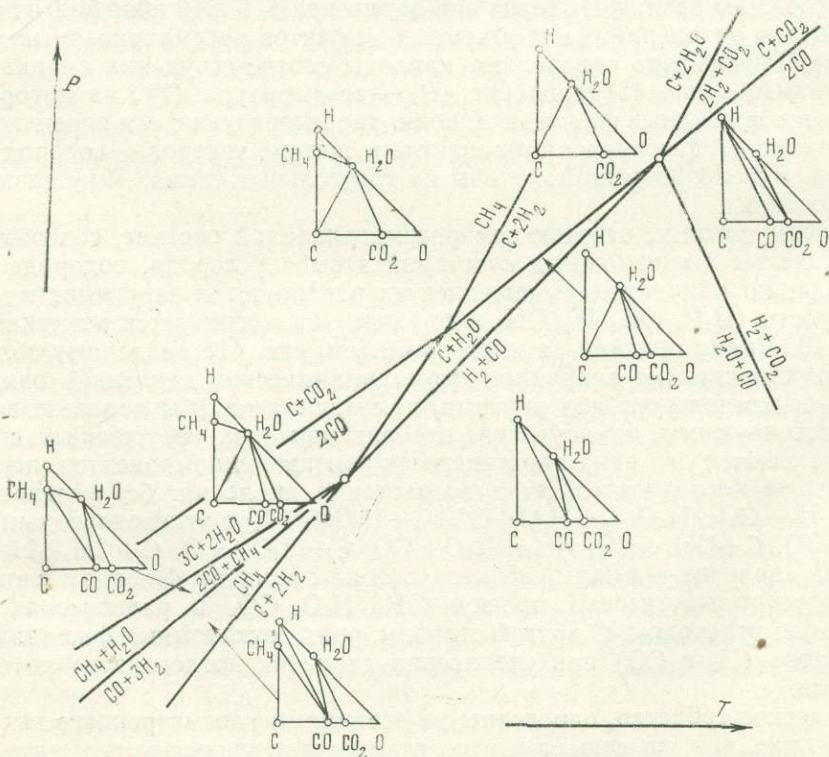


Рис. 41. Схема изменения парагенезисов флюидных компонентов (по преобладанию во флюидах) в зависимости от температуры и давления (по реакциям в табл. 19)

$T=1\ 000^{\circ}\text{K}$					$T=1\ 300^{\circ}\text{K}$				
ΔH_T^0	ΔZ_T^0	ΔV_1	ΔV_5	ΔV_{10}	ΔH_T^0	ΔZ_T^0	ΔV_1	ΔV_5	ΔV_{10}
-8,3	-0,7	0,277	0,172	0,066	-7,6	-1,4	0,128	0,155	0,068
40,8	-1,1	3,300	0,923	0,643	40,0	-13,6	3,474	1,064	0,716
24,2	-2,5	3,853	1,267	1,029	24,8	-10,6	3,730	1,628	1,106
32,5	-1,8	3,577	1,095	0,709	32,4	-12,1	3,602	1,219	0,784
54,0	-6,5	5,602	1,592	0,976	54,4	-24,7	5,759	1,806	1,105
43,5	1,0	5,129	1,693	1,151	42,9	-11,6	5,047	1,851	1,247
21,5	-4,6	2,025	0,497	0,267	22,0	-12,6	2,157	0,587	0,321

динамические показатели химического сродства далеки от непосредственного выражения химических свойств элементов, являясь сложными суммарными величинами, в которых энергии химического сродства сочетаются с энергетическими эффектами образования металлов и двухатомных газов. Для более непосредственного выражения химического сродства необходим переход к реакциям образования химических соединений из одноатомных газов. Возникновение одноатомных элементарных газов из веществ в стандартном состоянии (табл. 20) сопровождается

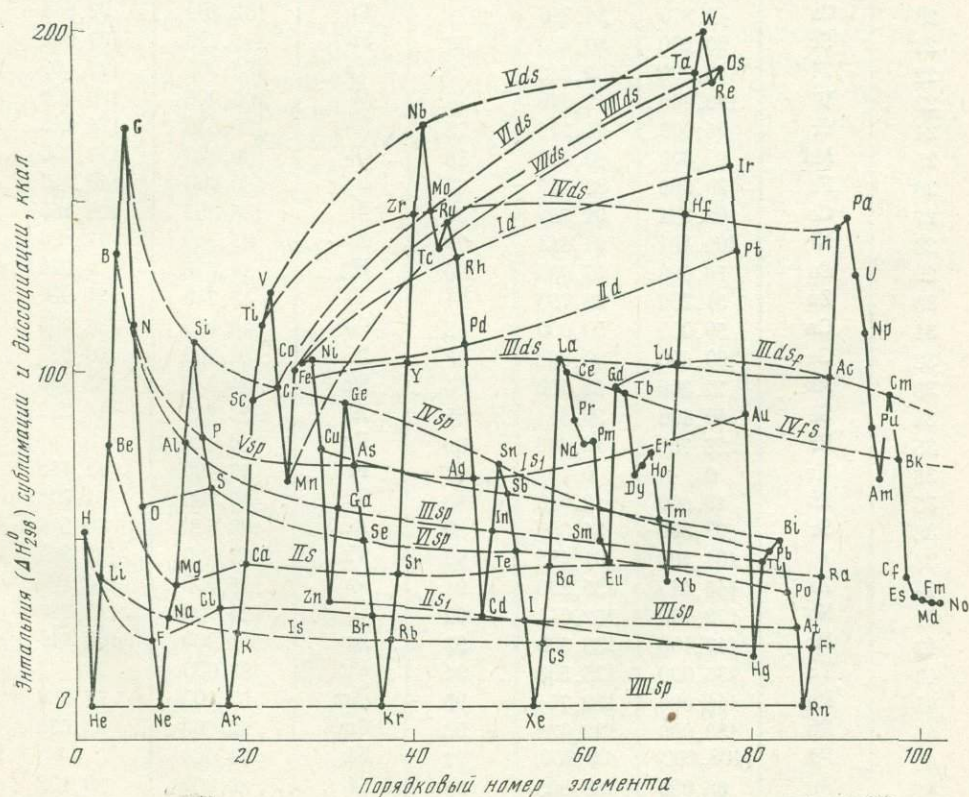


Рис. 42. Периодичность изменения энергий образования одноатомных газов химических элементов из веществ в стандартном состоянии (химическое автосродство).

Таблица 20

Энтальпия (ΔH_{298}^0) и свободная энергия образования (ΔZ_{298}^0) одноатомных газов химических элементов (в ккал)

№ пп	Элемент	ΔH_{298}^0	ΔZ_{298}^0	№ пп	Элемент	ΔH_{298}^0	ΔZ_{298}^0
1	H	52,098	48,582	52	Te	45,821	36,336
2	He	0	0	53	I	25,535	16,780
3	Li	38,439	30,570	54	Xe	0	0
4	Be	77,900	68,870	55	Cs	18,670	12,176
5	B	134,219	123,710	56	Ba	41,740	33,800
6	C	170,905	160,056	57	La	102,700	93,767
7	N	113,000	108,760	58	Ce	99,700	91,141
8	O	59,550	55,393	59	Pr	85,000	76,750
9	F	18,858	15,400	60	Nd	78,100	69,724
10	Ne	0	0	61	Pm	79,000	70,863
11	Na	25,857	18,574	62	Sm	49,400	41,323
12	Mg	35,600	27,341	63	Eu	42,500	34,600
13	Al	78,663	68,965	64	Gd	95,300	86,303
14	Si	108,037	97,417	65	Tb	92,900	83,745
15	P	79,800	69,805	66	Dy	69,400	60,830
16	S	65,222	55,717	67	Ho	71,800	63,253
17	Cl	28,993	25,174	68	Er	75,650	67,043
18	Ar	0	0	69	Tm	55,500	47,235
19	K	21,491	14,623	70	Yb	36,700	28,634
20	Ca	42,370	34,310	71	Lu	102,400	92,885
21	Sc	90,600	80,630	72	Hf	146,590	137,000
22	Ti	113,200	102,542	73	Ta	187,900	177,667
23	V	123,000	112,078	74	W	200,000	190,009
24	Cr	95,000	84,271	75	Re	185,650	174,845
25	Mn	69,300	60,000	76	Os	189,000	177,500
26	Fe	99,666	88,747	77	Ir	160,000	148,740
27	Co	102,381	91,737	78	Pt	135,207	124,465
28	Ni	102,487	91,641	79	Au	87,300	77,820
29	Cu	76,500	67,000	80	Hg	14,676	7,624
30	Zn	31,200	22,703	81	Tl	43,249	34,928
31	Ga	59,000	50,000	82	Pb	46,637	38,766
32	Ge	90,600	80,862	83	Bi	49,800	40,537
33	As	72,300	62,400	84	Po	34,450	25,467
34	Se	49,400	39,841	85	At	23,240	14,239
35	Br	26,760	19,699	86	Rn	0	0
36	Kr	0	0	87	Fr	17,400	11,145
37	Rb	19,600	12,918	88	Ra	38,700	31,201
38	Sr	39,300	31,300	89	Ac	98,000	88,633
39	Y	101,100	91,485	90	Th	142,000	132,261
40	Zr	145,417	135,270	91	Pa	145,000	134,590
41	Nb	172,700	162,041	92	U	128,000	117,349
42	Mo	147,400	136,500	93	Np	111,000	100,514
43	Tc	136,000	125,500	94	Pu	83,000	74,375
44	Ru	144,000	132,774	95	Am	67,900	57,930
45	Rh	133,000	122,031	96	Cm	92,600	83,679
46	Pd	(108,000)	(99,000)	97	Bk	74,000	—
47	Ag	68,090	58,803	98	Cf	39,000	30,178
48	Cd	26,719	18,461	99	Es	33,000	24,202
49	In	52,700	43,700	100	Fm	32,000	—
50	Sn	72,200	63,875	101	Md	31,000	—
51	Sb	64,149	54,567	102	No	31,000	—

поглощением значительных энергий сублимации твердых веществ $M(\text{тв.}) = M(\text{газ})$ и диссоциации газовых молекул $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{газ}) = \text{O}(\text{газ})$. Эти энергии характеризуют взаимное сродство между атомами одного и того же вещества, которое можно назвать химическим автосродством. Как следует из данных, приведенных в табл. 20, эта величина сильно варьирует, изменяясь периодически в зависимости от порядкового номера (атомного веса) химических элементов (рис. 42).

Минимальные значения приходятся на благородные газы (стандартное нулевое значение), которым соответствует первый (нижний) ряд минимумов, на цинк, кадмий и ртуть (второй ряд минимумов), европий, иттербий, америций, нобелий (третий ряд минимумов) и на марганец, технеций и рений — четвертый (верхний) ряд минимумов. Минимальным значениям противопоставляются ряды максимумов: ванадий, ниобий, тантал (вольфрам) — железо (кобальт), рутений, осмий — углерод, кремний, германий, олово, свинец (висмут) и др. По характеру корреляционных зависимостей на рис. 42 различаются три типа подгрупп химических элементов: с положительной корреляцией (V—Nb—Ta, Fe—Ru—Os, Mn—Tc—Re и др.), с отрицательной корреляцией (C—Si—Ge—Sn—Pb, Zn—Cd—Hg и др.) и с экстремальными соотношениями, в которых прослеживаются обе эти тенденции и выделяются элементы с максимальными или минимальными значениями энергии сублимации: скандий — иттрий (максимум) — актиний, титан — цирконий — гафний (максимум) — торий, медь — серебро (минимум) — золото, бериллий — магний (минимум) — кальций — стронций — барий — радий. Эта специфика корреляционных зависимостей обусловлена различием элементов отдельных подгрупп по электронному строению, что отображается на рис. 42 в условных обозначениях, соответствующих структурным группам элементов, выделенным в табл. 10.

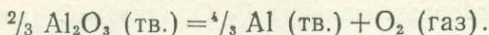
Периодичность изменения энергий образования одноатомных газов химических элементов дополнительно подчеркивают закономерности изменения свойств элементов, рассматривавшиеся выше. Так, по положению во II группе периодической системы (см. табл. 10 и др.) Eu, Yb, Am (подгруппа II-s₁) выделяются очень низкой (минимальной) энергией сублимации, что сближает их по этому свойству со щелочноземельными элементами (подгруппа II-s). С другой стороны, элементы Gd, Lu, Cm и Lr подгруппы III-ds₁ характеризуются максимальными энергиями сублимации, которые почти достигают величин, свойственных элементам III группы периодической системы — скандию, лантану, иттрию (подгруппа III-ds).

Выявленные закономерности периодического изменения рассматриваемых величин раскрывают возможности расчета их значений для тех элементов, по которым экспериментальные данные отсутствуют или недостаточны. В табл. 20 вычисленные значения энергии сублимации заключены в скобки.

Из приводимых соотношений видно, что металлы характеризуются очень широким диапазоном изменения энергии связи между атомами: от ртути, отличающейся крайне слабыми связями и легко переходящей в состояние одноатомного газа, до ниобия, тантала и вольфрама, для которых этот переход крайне затруднен. Сила взаимной связи между атомами одного и того же вида (химическое автосродство) является определенным фактором обособления элементов в самостоятельные фазы (в самородном, металлическом и неметаллическом состоянии), но этот фактор должен рассматриваться относительно воздействия окислителей, важнейших из которых — кислород и сера.

С использованием величин, приведенных в табл. 20, преобразуем реакции химического сродства, рассматривавшиеся выше. Последовательность этого преобразования покажем ниже на примере трехвалентного алюминия. Сродство этого элемента в виде твердого металла оценива-

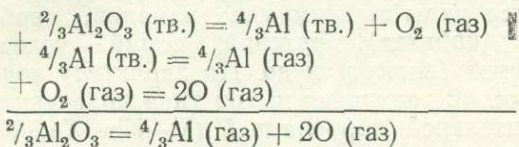
лось до сих пор на основе реакции следующего типа:



Химическое сродство металлического алюминия Al (тв.) к кислороду O₂ (газ) определяется приращением свободной энергии этой реакции, равным относительному химическому потенциалу кислорода:

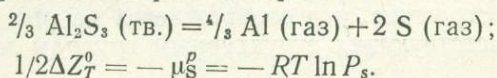
$$\Delta Z_T^0 = -\mu_{\text{O}_2}^0 = -RT \ln \bar{P}_{\text{O}_2}$$

Чтобы перейти к реакции, непосредственно характеризующей химическое сродство алюминия как элемента к атомарному кислороду, необходимо в энергетическом балансе учесть сублимацию металлического алюминия и диссоциацию молекулы кислорода:



Подобные реакции определяют величины относительных потенциалов атомарного кислорода, характеризующих устойчивость их окислов при стандартном давлении металлических газов. Чем выше ΔZ_T^0 , тем сильнее реакция смещена влево и тем, следовательно, выше химическое сродство соответствующего элемента к кислороду.

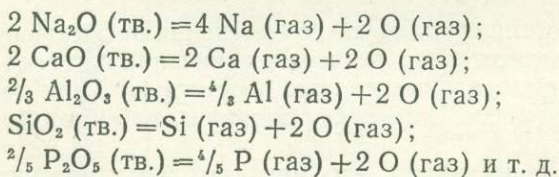
Аналогично рассчитывается химическое сродство элементов к атомарной газообразной сере:



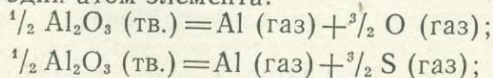
Свободной энергией подобных реакций определяется величина относительного химического потенциала атомарных серы или кислорода, при которой кислородное соединение или сульфид алюминия (Al₂S₃, Al₂O₃) находится в равновесии с соответствующим газом при стандартном давлении:

$$1/2 \Delta Z_T^0 = -\mu_{\text{O}}^0 = -RT \ln P_{\text{O}}.$$

Такая форма выражения химического сродства (в расчете на постоянное число атомов кислорода или серы) наиболее удобна при сопоставлении элементов различной валентности:



Другим количественным выражением химического сродства элементов к кислороду и сере является расчет реакций указанного выше типа на один атом элемента:



Эта форма количественного выражения химического сродства не позволяет непосредственно сопоставлять элементы различной валентности, но удобна для корреляций этого свойства при его рассмотрении в общей периодической системе элементов.

Обе эти формы количественного выражения химического сродства элементов в расчете на один атом кислорода или серы и на один атом

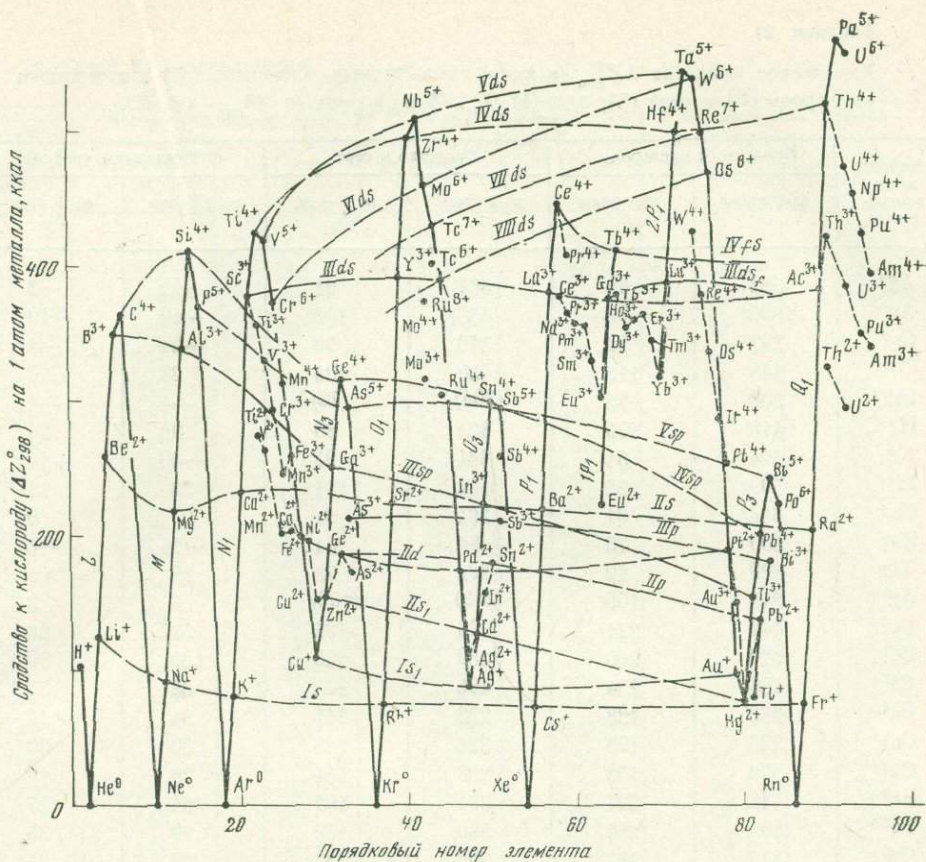
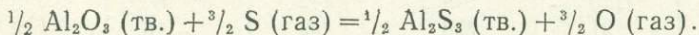
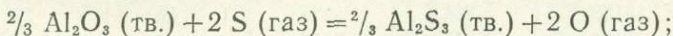


Рис. 43. Периодичность изменения химического сродства элементов к кислороду

элемента представлены в табл. 21, в которой дано также относительное сродство, определяемое соответственно реакциями двух типов:



Периодичности изменения химического сродства элементов к кислороду и сере характеризуются корреляционными графиками (рис. 43—45), на которых намечены главные периоды и выделены ряды элементов, отвечающие структурным подгруппам по табл. 10. На диаграммы частично нанесены элементы, не входящие в состав подгрупп (см. табл. 10), зависимости изменения их химического сродства к кислороду и сере намечены мелким пунктиром. Из числа подобных элементов привлекают внимание лантаноиды (Ce^{3+} — Lu^{3+}), сродство к кислороду и сере у которых изменяется периодически: минимумы сродства к кислороду и сере (и относительного сродства к кислороду) в ряду этих элементов приходятся на европий и иттербий (максимум на гадолиний). В общей же системе элементов (см. рис. 45) максимальным химическим сродством к кислороду относительно серы обладают четырехвалентные (Si^{4+} , Th^{4+}), пятивалентные (V^{5+} , Nb^{5+}) и шестивалентные (W^{6+}) элементы, а также As^{5+} , Sb^{5+} и Po^{6+} , составляющие нижний ряд максимумов. Минимумы приходятся на щелочные металлы и Cu^+ , Ag^+ и Au^+ .

На рис. 46 дана общая систематика химических элементов по их сродству к кислороду и сере и по относительному сродству. Общее сродство отражает способность элементов к переносу в виде одноатомных

Таблица 21

Химическое сродство ΔZ_{298}^0 (в ккал) газообразных элементов (М) к атомарным кислороду (О) и сере (S); $1/m (M_n O_m, M_n S_m)_{ТВ} = n/m M_{газ} + (O, S)_{газ}$

Элемент и его валентность	Сродство к кислороду		Сродство к сере		Относительное сродство	
	на 2 атома О	на 1 атом М	на 2 атома S	на 1 атом М	на 2 атома S	на 1 атом М
Ag ⁺	352	88	364	91	-12	-3
Au ⁺	396	99	436	109	-40	-10
Cs ⁺	292	73	316	79	-24	-6
Cu ⁺	448	112	420	105	28	7
Fr ⁺	300	75	(304)	(76)	-4	-1
H ⁺	416	104	320	80	96	24
K ⁺	324	81	364	91	-40	-10
Li ⁺	500	125	444	111	56	14
Na ⁺	364	91	364	91	0	0
Rb ⁺	300	75	324	81	-24	-6
Tl ⁺	320	80	292	73	28	7
Ag ²⁺	218	109	(212)	(106)	6	3
Ba ²⁺	442	221	390	195	52	26
Be ²⁺	520	260	360	180	160	80
Ca ²⁺	468	234	406	203	62	31
Cd ²⁺	256	128	222	111	34	17
Co ²⁺	396	198	336	168	60	30
Cu ²⁺	306	153	268	134	38	19
Eu ²⁺	448	224	394	197	54	27
Fe ²⁺	408	204	338	169	70	35
Ge ²⁺	374	187	306	153	68	34
Hg ²⁺	154	77	150	75	4	2
In ²⁺	314	157	254	127	60	30
Mg ²⁺	438	219	332	166	106	53
Mn ²⁺	404	202	336	168	68	34
Ni ²⁺	396	198	332	166	64	32
Pb ²⁺	278	139	234	117	44	22
Pd ²⁺	350	175	344	172	6	3
Pt ²⁺	382	191	398	199	-16	-8
Ra ²⁺	408	204	384	192	24	12
Sn ²⁺	362	181	290	145	72	36
Sr ²⁺	448	224	388	194	60	30
Th ²⁺	651	326	576	288	75	38
Ti ²⁺	552	276	444	222	108	54
U ²⁺	591	296	570	285	21	11
Zn ²⁺	308	154	254	127	54	27
Ac ³⁺	512	384	410	308	102	76
Al ³⁺	455	341	316	237	139	104
Am ³⁺	455	342	—	—	—	—
As ³⁺	285	214	220	165	65	49
Au ³⁺	203	152	232	174	-29	-22
B ³⁺	465	349	315	236	150	113
Bi ³⁺	244	183	189	142	55	41
Ce ³⁺	505	378	415	311	90	67
Cr ³⁺	392	294	(312)	(234)	80	60
Dy ³⁺	474	356	384	288	90	68
Er ³⁺	488	366	390	293	98	74
Eu ³⁺	407	305	328	246	79	59

Таблица 21 (продолжение)

Элемент и его валент- ность	Сродство к кислороду		Сродство к сере		Относительное сродство	
	на 2 атома О	на 1 атом М	на 2 атома S	на 1 атом М	на 2 атома S	на 1 атом М
Fe ³⁺	348	261	269	202	79	59
Ga ³⁺	336	252	259	194	77	58
Gd ³⁺	502	376	422	316	80	60
Ho ³⁺	480	360	385	289	95	71
In ³⁺	301	226	224	168	77	58
La ³⁺	508	381	423	317	85	64
Lu ³⁺	520	390	416	312	104	78
Mn ³⁺	331	248	252	189	79	59
Mo ³⁺	423	317	360	270	63	47
Nd ³⁺	478	358	381	286	97	72
Pm ³⁺	476	357	382	287	94	70
Pr ³⁺	487	365	393	295	94	70
Pu ³⁺	466	350	—	—	—	—
Sb ³⁺	283	212	209	157	74	55
Sc ³⁺	504	378	367	275	137	103
Sm ³⁺	442	332	338	254	104	78
Tb ³⁺	506	380	420	315	86	65
Th ³⁺	564	423	458	343	106	80
Tl ³⁺	208	156	173	130	35	26
Tm ³⁺	460	345	362	272	98	73
U ³⁺	513	385	414	310	99	75
V ³⁺	441	331	(333)	(250)	108	81
Y ³⁺	522	392	417	313	105	79
Yb ³⁺	424	318	334	251	90	67
Am ⁴⁺	396	396	—	—	—	—
C ⁴⁺	365	365	256	256	109	109
Ce ⁴⁺	447	447	354	354	93	93
Co ⁴⁺	—	—	232	232	—	—
Fe ⁴⁺	—	—	238	238	—	—
Ge ⁴⁺	316	316	229	229	87	87
Hf ⁴⁺	500	500	401	401	99	99
Ir ⁴⁺	287	287	292	292	-5	-5
Mo ⁴⁺	375	375	305	305	70	70
Mn ⁴⁺	(314)	(314)	221	221	93	93
Ni ⁴⁺	—	—	233	233	—	—
Np ⁴⁺	456	456	—	—	—	—
Os ⁴⁺	338	338	320	320	18	18
Pb ⁴⁺	202	202	142	142	60	60
Pd ⁴⁺	—	—	230	230	—	—
Pr ⁴⁺	408	408	—	—	—	—
Pu ⁴⁺	425	425	—	—	—	—
Rt ⁴⁺	255	255	260	260	-5	-5
Re ⁴⁺	380	380	328	328	52	52
Ru ⁴⁺	304	304	295	295	9	9
Sb ⁴⁺	260	260	—	—	—	—
Si ⁴⁺	413	413	257	257	156	156
Sn ⁴⁺	299	299	213	213	86	86
Tb ⁴⁺	412	412	—	—	—	—
Th ⁴⁺	522	522	352	352	170	170
Ti ⁴⁺	426	426	314	314	112	112
U ⁴⁺	475	475	348	348	127	127

Таблица 21 (окончание)

Элемент и его валент- ность	Сродство к кислороду		Сродство к сере		Относительное сродство	
	на 2 атома О	на 1 атом М	на 2 атома S	на 1 атом М	на 2 атома S	на 1 атом М
W ⁴⁺	428	428	348	348	80	80
Zr ⁴⁺	495	495	381	381	114	114
As ⁵⁺	236	295	(162)	(203)	74	92
Bi ⁵⁺	(196)	(245)	(132)	(165)	(64)	(80)
Nb ⁵⁺	409	511	(298)	(372)	111	139
P ⁵⁺	297	371	183	229	114	142
Sb ⁵⁺	237	296	(162)	(202)	75	94
Ta ⁵⁺	436	545	(334)	(414)	105	131
V ⁵⁺	336	420	(224)	(280)	112	140
Cr ⁶⁺	249	373	(163)	(245)	86	128
Mo ⁶⁺	308	462	(223)	(335)	85	127
Tc ⁶⁺	268	402	(208)	(312)	60	90
U ⁶⁺	372	558	(268)	(402)	104	156
W ⁶⁺	359	539	(269)	(402)	91	137
Re ⁷⁺	286	500	(224)	(392)	62	108
Tc ⁷⁺	246	431	(183)	(320)	63	111
Os ⁸⁺	236	471	(192)	(384)	44	87
Ru ⁸⁺	195	390	(150)	(300)	45	90

газов, измеряемое по отношению к их соединениям с кислородом и серой, в которых элементы могут находиться в различной степени окисления. Это обратный показатель стабильности газовой фазы элементов, которая для одного и того же элемента тем значительнее, чем выше степень его окисления в химических соединениях (см. на диаграмме положение Tl^+ и Tl^{3+} , Pt^{2+} и Pt^{4+} , Au^+ и Au^{3+} и др.). Из числа элементов, приведенных на диаграмме (инертные газы на ней не показаны), наибольшей способностью к переносу в форме одноатомного газа обладает ртуть — единственный, по-видимому, металл, для которого такая форма миграции имеет реальное геологическое значение. Ртуть в газообразном состоянии обладает наиболее низким общим сродством к кислороду и сере, что определяет ее индифферентность к окислителям (особенно к кислороду). Для остальных газообразных металлов характерно высокое сродство к сере и к кислороду, усиливающееся при понижении их валентности, что исключает их миграцию в элементарном состоянии.

Главное значение имеет относительное сродство химических элементов, во многом определяющее их поведение в процессах минералообразования. В этом аспекте диаграмма на рис. 46 аналогична диаграмме на рис. 40, на которой сродство к кислороду и сере оценивалось по отношению к твердому (самородному) состоянию химических элементов. На ней, так же как и на рис. 40, химические элементы подразделяются на четыре группы, обозначенные римскими цифрами в порядке усиления их сродства к кислороду относительно серы. Группа I объединяет химические элементы, обладающие сильной тенденцией входить в состав сульфидов или выделяться в самородном состоянии. Группа II также охватывает в основном сульфурофильные элементы, но самородное состояние их встречается редко. К группе III относятся оксифильные элементы, выделяющиеся обычно в форме окислов и других кислородных соединений (нахождение их в составе сульфидов нетипично). В группу IV входят химические элементы, особенно индифферентные к сере, присутствующие обычно в составе окислов, силикатов и других кислородных соединений. Эта систематика элементов (см. рис. 40 и 46) хорошо

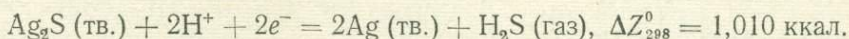
ЭЛЕКТРОСРОДСТВО ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ОСНОВНОСТЬ ИХ ОКИСЛОВ

Электросродство химических элементов, отражая их тенденции к ионизации, в какой-то мере характеризует их кислотно-щелочные свойства: чем выше электросродство, тем сильнее проявляется тенденция к отрицательной ионизации и слабее — к положительной, что в общем отвечает понижению основных свойств элементов положительной валентности. Однако в реальных геохимических процессах кислотно-щелочные свойства элементов проявляются не непосредственно, а в результате электролитической диссоциации химических соединений (обычно в водных растворах). Из этих соединений особый интерес представляют простые окислы (ангидриды кислот и оснований), свойства которых наиболее непосредственно характеризуют химические элементы в рассматриваемом аспекте. Этот раздел в основном посвящен сопоставлению электросродства химических элементов с данными изучения основности их простых окислов.

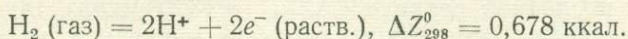
Поскольку кислотно-щелочные свойства веществ проявляются в их равновесиях с растворами, наиболее непосредственные характеристики этого свойства выводятся с привлечением термодинамических констант, относящихся к продуктам растворения веществ (ионов). Это предусматривает переход от простых систем к сложным электрохимическим, что рассмотрим на примере реакции восстановления серебра из его сульфида. Эта реакция в простой системе с участием газов описывается таким уравнением:



Соответствующая электрохимическая реакция исследовалась путем потенциометрических измерений Ю. В. Алехиным, А. В. Зотовым и Н. Н. Колпаковой [145]:



Разность дает переход от простой системы к электрохимической:



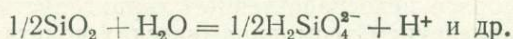
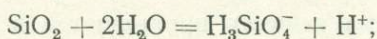
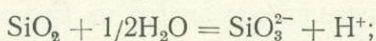
Небольшое различие в величинах свободных энергий реакций (0,678 ккал) укладывается в пределы точности потенциометрических измерений. Этим различием обычно пренебрегают, полагая простые и электрохимические формы реакции идентичными, что определяет свободную энергию, энтальпию и энтропию образования протона в водном растворе (из молекулярного водорода) равными нулю ($\Delta Z_{298}^0 = 0$, $\Delta H_{298}^0 = 0$, $\Delta S_{298}^0 = 0$).

Химическое сродство к протону является основным мерилем кислотно-щелочных свойств веществ [87]. Соответственно из различных теорий кислот и оснований [151] для целей настоящей работы приемлема протонная теория, разработанная Дж. Бронстедом (J. Bronsted) и Т. Лоури (T. Lowry). Согласно этой теории, к кислотам относятся вещества, стремящиеся отдавать протоны (ионы водорода), а к основаниям — вещества, стремящиеся присоединять протоны. Из этого определения видна относительность понятий «кислота» и «основание», так как одно и то же вещество в одной среде может стремиться отдавать протоны (проявлять кислотные свойства), а в другой — их присоединять, т. е. вести себя как основание. Поэтому в анализе кислотно-основных свойств важно определить среду, в которой находятся вещества (правильно выбрать растворитель). Согласно петрологическим данным последних лет, процессы

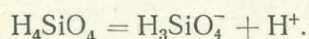
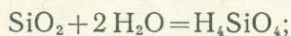
петрогенезиса (магматизм, метаморфизм) развиваются под воздействием флюидов глубинного происхождения, в которых существенную роль играет H_2O . Основные свойства веществ в дальнейшем рассматриваются по отношению к этому компоненту (в газообразном стандартном состоянии).

Минерал, как и любое химическое соединение, в отношении кислотно-щелочных (основных) свойств характеризуется реакциями диссоциации в водных растворах, которые имеют различную форму в зависимости от того, обладают ли вещества кислотными или основными свойствами.

Примером кислотного типа диссоциации может служить кварц, который является ангидридом кислот — метакремниевой ($\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3$) и ортокремниевой ($\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$). Соответственно в равновесии с кварцем в водных растворах возникают продукты диссоциации этих кислот:



На основе этих и подобных реакций вычисляется химическое сродство кварца и аналогичных минералов к протону: чем больше приращение свободной энергии веществ в результате таких реакций (ΔZ_T^0), тем выше химическое сродство веществ к протону (тем сильнее реакция смещена влево) и, следовательно, слабее выражены их кислотные свойства. Вещества в левой стороне реакций можно заменить гидратированными формами (кислотами), что будет характеризовать соотношение диссоциированных и недиссоциированных форм веществ в растворе, например для ортокремниевой кислоты:



Свободная энергия последней реакции ($\Delta Z_{298}^0 = 13,37$ ккал) также является прямым показателем химического сродства кислоты к протону — чем оно выше, тем кислота слабее (реакция сильнее смещена влево, в сторону недиссоциированного вещества). Величины ΔZ_T^0 подобных реакций в расчете на один атом протона являются обратными показателями кислотности, или «силы» кислот. Из данных, приведенных в табл. 22, видно, что слабые кислоты характеризуются величинами ΔZ_{298}^0 , близкими к воде (19,093 ккал): это кремниевая (13,370), борная (12,594), угольная (8,680) кислоты. Однако по мере усиления кислот показатель их основности (ΔZ_T^0) уменьшается, и сильные кислоты характеризуются его отрицательными значениями: азотная (−1,363), серная (−4,089) и др. При увеличении ΔZ_T^0 химическая активность протона в растворах (при сопоставимой или единичной концентрации кислот) понижается, реакции при этом смещаются влево, так что величины ΔZ_T^0 прямо коррелируются с основностью (величиной рН растворов). Табл. 22 составлена в основном по справочным данным [100] (до температуры 600° К).

Сопоставим этот ряд кислот с электросродством соответствующих им элементов (H^+ , Au^{3+} , V^{3+} , Si^{4+} , As^{3+} и т. д.). Реакции, характеризующие основность веществ, здесь и в дальнейшем рассчитаны на один протон, и соответствующее им электросродство химических элементов должно быть приведено к одному электрону. Такие приведенные величины электросродства элементов даны в табл. 22 в сопоставлении с величинами

Таблица 22

Термодинамические характеристики химического средства к протону

 $(\Delta H_{298}^0$ и ΔZ_T^0 , ккал) кислот в водных растворах и приведенное электросродство соответствующих элементов (Z_0^{A+K} , ккал)

Реакция	ΔH_{298}^0	ΔZ_{298}^0	ΔZ_{600}^0	Элемент	Z_0^{A+K}
$H_2O=OH^-+H^+$	13,345	10,093	31,597	O^{2-}	289
$H_3AuO_3=H_2AuO_3^-+H^+$	10,400	16,700	29,700	Au^{3+}	204
$H_3SbO_3=H_2SbO_3^-+H^+$	9,600	14,994	29,600	Sb^{3+}	167
$H_4SiO_4=H_3SiO_4^-+H^+$	8,600	13,370	27,800	Si^{4+}	203
$H_3BO_3=H_2BO_3^-+H^+$	6,400	12,594	28,000	B^{3+}	227
$H_3AsO_3=H_2AsO_3^-+H^+$	6,580	12,580	28,100	As^{3+}	186
$H_4GeO_4=H_3GeO_4^-+H^+$	5,900	11,618	26,800	Ge^{4+}	204
$HTaO_3=TaO_3^-+H^+$	5,900	11,600	26,750	Ta^{5+}	170
$H_2N_2O_2=HN_2O_2^-+H^+$	5,600	10,967	25,950	N^+	170
$HNbO_3=NbO_3^-+H^+$	4,000	10,073	26,100	Nb^{5+}	183
$H_2S=HS^-+H^+$	5,300	9,540	23,762	S^{2-}	207
$H_2CO_3=HCO_3^-+H^+$	1,830	8,680	23,300	C^{4+}	291
$H_3VO_4=H_2VO_4^-+H^+$	1,200	6,134	21,100	V^{5+}	211
$H_2TeO_3=HTeO_3^-+H^+$	-0,400	5,300	19,500	Te^{4+}	200
$H_2Se=HSe^-+H^+$	-1,200	5,200	20,600	Se^{2-}	192
$HF=F^-+H^+$	-3,180	4,329	17,186	F^-	241
$H_2Te=HTe^-+H^+$	-2,000	3,600	19,200	Te^{2-}	172
$H_2SeO_3=HSeO_3^-+H^+$	-1,690	3,557	18,369	Se^{4+}	219
$H_3AsO_4=H_2AsO_4^-+H^+$	-1,710	3,081	17,600	As^{5+}	230
$H_2WO_4=HWO_4^-+H^+$	-2,100	3,000	17,100	W^{6+}	210
$H_3PO_4=H_2PO_4^-+H^+$	-1,900	2,930	16,300	P^{5+}	237
$H_2MoO_4=HMoO_4^-+H^+$	-2,900	2,510	17,000	Mo^{6+}	218
$H_2CrO_4=HCrO_4^-+H^+$	-6,830	-1,363	13,779	Cr^{6+}	239
$HNO_3=NO_3^-+H^+$	0	-1,949	5,945	N^{5+}	355
$HCl=Cl^-+H^+$	-	-3,000	0	Cl^-	191
$H_2SO_4=HSO_4^-+H^+$	5,200	-4,089	3,600	S^{6+}	271
$HBr=Br^-+H^+$	-	-4,500	-	Br^-	175

свободных энергий реакций диссоциации соответствующих кислот. Это среднеарифметические значения сродства к электрону (см. табл. 1) и приведенных потенциалов ионизации [28]:

$$Z_0^{A+K} = \left[Z_I^{A+K} + \frac{Z_{II}^K}{2} + \frac{Z_{III}^K}{3} + \dots + \frac{Z_n^K}{n} \right] : n =$$

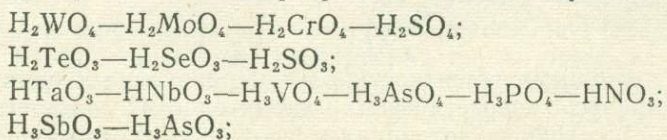
$$= \frac{Z_I^{A+K}}{n} + \frac{Z_{II}^K}{2n} + \frac{Z_{III}^K}{3n} + \dots + \frac{Z_n^K}{n^2},$$

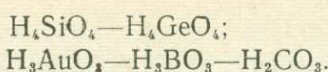
где Z_n^K — потенциал ионизации, отвечающий рассчитываемому состоянию элемента — одновалентному ($n=1$, $Z_0^{A+K} = Z_I^{A+K}$, см. табл. 1), двухвалентному ($n=2$, $Z_0^{A+K} = \frac{Z_I^{A+K}}{2} + \frac{Z_{II}^{A+K}}{4}$), трехвалентному ($n=3$) и т. д. до высшей возможной валентности $n=8$. Приведение к одному электрону ионизационных энергетических характеристик элементов (электросродства и приведенных потенциалов ионизации), отвечающих

I, II, III и т. д. степеням ионизации, подчеркивает главный вклад в кислотно-щелочные свойства элементов сродства к электрону и первых потенциалов ионизации. Для однотипных химических элементов (относящихся к одинаковым подгруппам) наблюдается однозначная корреляция силы кислот с электросродством. Для бескислородных кислот (элементы отрицательной валентности в табл. 22) намечается отрицательная корреляция: сила кислот понижается в последовательности возрастания электроотрицательности элементов (в ккал): H_2Te (17,2) — H_2Se (192) — H_2S (206) — H_2O (289). В рядах кислородных кислот (элементы положительной валентности в табл. 22) возрастание электроотрицательности элементов коррелируется с усилением кислот: H_2TeO_3 (200) — H_2SeO_3 (219), H_3SbO_3 (167) — H_3AsO_3 (186), HTaO_3 (170) — HNbO_3 (183), H_3VO_4 (211) — H_3AsO_4 (227) — H_3PO_4 (237) — H_3CrO_4 (239), H_2MoO_4 (218) — H_2CrO_4 (239) — H_2SO_4 (271) и др.

Рассмотренные зависимости раскрывают возможности приблизительной оценки по приведенному электросродству элементов свободных энергий диссоциации кислот, недостаточно изученных электрохимически. Ряды наиболее характерных кислот, отражающих рассматриваемые отрицательные и положительные зависимости, представлены на рис. 47. Диаграмма позволяет сделать некоторые выводы о природе щелочно-кислотных свойств водородных соединений. Кислотные свойства их нарастают по мере ослабления химических связей элементов с водородом, что находится в обратной корреляции с разностью величин их электросродства. Эти соотношения непосредственно прослеживаются в рядах бескислородных соединений, кислотные свойства которых нарастают по мере сближения электросродства водорода и соответствующего элемента, так как оно коррелируется с ослаблением химических связей между атомами. Например, ряд последовательного усиления кислот характеризуется следующим изменением разности между электроотрицательностью элементов (F, Cl, Br) и водорода (в ккал): HF (76) — HCl (26) — HBr (10) — HI (9). Понижение прочности связей элементов с водородом в рядах этих и аналогичных бескислородных кислот непосредственно доказывается монотонным понижением энергии диссоциации соответствующих гидридов, например (в скобках — энергия диссоциации в ккал): HF (135) — HCl (102) — HBr (86) — HI (70) и др.

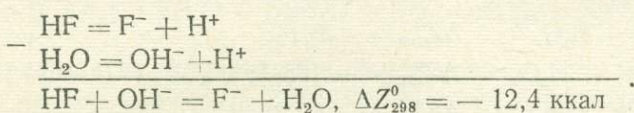
В рядах кислородных кислот аналогичные ослабления связей с водородом достигаются не понижением электросродства элементов, а его повышением (например, в ряду W^{6+} — Mo^{6+} — Cr^{6+} — S^{6+}), так как взаимодействие их с водородом происходит не непосредственно (как в предыдущем случае), а через кислород. Повышение электросродства элементов в этих соединениях может коррелироваться как с усилением связей с кислородом (в скобках — энергия диссоциации в ккал): IO (45) — BrO (55) — ClO (63), так и с их ослаблением: ClO (63) — FO (52), но связи кислородных кислотных компонентов с водородом при этом неизменно ослабевают. Поэтому электросродство однотипных элементов прямо коррелируется с кислотностью соответствующих кислородных кислот и, следовательно, их ангидридов (простых окислов). Эти корреляции являются строгими в пределах каждой подгруппы химических элементов (см. табл. 10 и др.). Однако элементы различных подгрупп в отношении кислотно-щелочных свойств по величине электросродства непосредственно несопоставимы. Как следует из рис. 47, намечаются ряды кислородных кислот (по подгруппам), отвечающие последовательному нарастанию электросродства соответствующих им элементов:



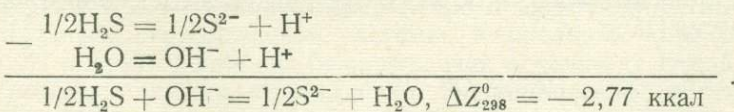


Последовательное нарастание уровня электросродства элементов с переходом от ряда к ряду определяет их специфические различия. Так, кислоты H_3AsO_3 и H_3AuO_3 сходны по силе, но различаются по электросродству металлов. Существенно более высокое, чем у мышьяка, электросродство золота является причиной его трудной окисляемости и, как следствие, нестойкости кислоты H_3AuO_3 . Различие этих металлов по электросродству (при сходности их кислот) обуславливает взаимное химическое сродство между ними и образование комплексных золото-мышьяковых кислот $\text{H}_3(\text{Au, As})\text{O}_3$, стабильных в широкой области щелочных условий (вхождение мышьяка стабилизирует кислоту H_3AuO_3). Эти соотношения непосредственно вытекают из данных по растворимости золота в щелочных растворах, которая сильно возрастает при повышении содержания мышьяка, достигая 8—10 мг/л [102].

Таким образом, электросродство не является универсальным показателем кислотно-щелочных свойств элементов, определяя их только в рамках подгрупп периодической системы. Более общее значение имеют величины свободной энергии электролитических реакций, протекающих с участием простых отрицательных или положительных ионов химических элементов. Выразим их относительно реакции диссоциации воды и сохраним при написании степени окисления элементов, наблюдаемые в химических соединениях. Соответственно для бескислородных кислот принимается диссоциация с выделением простых отрицательных ионов, а кислородные кислоты представляются своими ангидридами (простыми окислами), диссоциирующими с выделением простых положительно заряженных ионов (метастабильные формы диссоциации). Бескислородные (гидридные) кислоты одновалентных металлов характеризуются в рассматриваемом отношении следующим образом:



Свободная энергия этой реакции, рассчитанная с участием газообразной H_2O , является мерой относительной (относительно H_2O) кислотности HF и фтора в его одновалентном (отрицательном) состоянии. По этой величине фтор можно сопоставлять в отношении кислотно-щелочных свойств с другими, в том числе двухвалентными, элементами. Кислотность бескислородных соединений двухвалентных элементов характеризуется реакциями следующего типа:



Они определяют основность кислот относительно воды (табл. 23). При таком сопоставлении кислот принимается во внимание энергия суммарной (полной) ионизации. Поэтому многоосновные кислоты в сопоставлении с одноосновными могут обладать меньшей кислотностью даже при превосходстве их первых констант диссоциации. Кислоты, приведенные в табл. 23, при сопоставлении их по первым константам диссоциации образуют такой ряд последовательного повышения их силы:

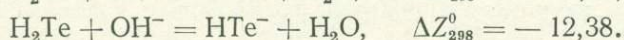
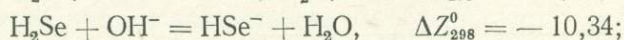
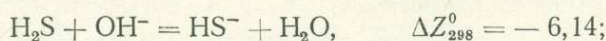
- сероводородная H_2S ($K_1 = 1,1 \cdot 10^{-7}$);
- селеноводородная H_2Se ($K_1 = 1,7 \cdot 10^{-4}$);
- плавиковая HF ($K_1 = 0,7 \cdot 10^{-3}$);
- теллуридоводородная H_2Te ($K_1 = 2,3 \cdot 10^{-3}$).

Таблица 23

Показатели относительной силы бескислородных кислот

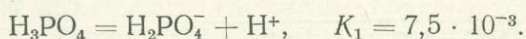
Реакция	$-\Delta Z_{298}^0$, ккал
$1/2\text{H}_2\text{S} + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{S}^{2-}$	2,77
$1/2\text{H}_2\text{Se} + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{Se}^{2-}$	3,49
$1/2\text{H}_2\text{Te} + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{Te}^{2-}$	6,41
$\text{HF} + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{F}^-$	18,70
$\text{HCl} + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	25,60
$\text{HBr} + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{Br}^-$	21,89
$\text{HI} + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{I}^-$	23,37

Плавиковая кислота в этом ряду уступает по силе теллурической кислоте, которая в отличие от плавиковой является двуосновной и по второй константе диссоциации ($K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$) проявляет очень слабые кислотные свойства. Суммарная (полная) диссоциация H_2Te определяет ее как значительно более слабую кислоту по сравнению с HF . Однако по отношению к своим двуосновным аналогам она остается наиболее сильной и по вторым константам диссоциации: $\text{H}_2\text{Te} - K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$, $\text{H}_2\text{Se} - K_2 = 1 \cdot 10^{-12}$, $\text{H}_2\text{S} - K_2 = 1 \cdot 10^{-14}$. Рассматриваемый способ оценки относительной кислотности можно использовать не только при полной ионизации соединений (см. табл. 23), но также для сопоставления кислот на любой стадии их электролитической диссоциации. Так, применительно к первым константам диссоциации относительная сила рассматриваемых двуосновных кислот вычисляется по реакциям диссоциации такого типа (ΔZ_{298}^0 , ккал):



Сопоставление этих величин с табл. 23 дает представление о соотношениях показателей кислотности при начальной и полной ионизации кислот.

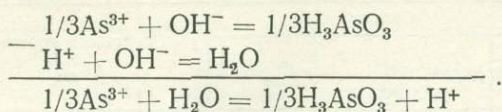
Аналогичные соотношения имеют место при сопоставлении по общей силе кислородных многоосновных кислот. Так, фосфорная кислота H_3PO_4 по первой константе диссоциации выглядит одной из наиболее сильных в ряду кислот, приведенных в табл. 22, характеризуясь следующим уравнением равновесия [116]:



Однако по второму атому водорода она ведет себя как довольно слабая ($\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$, $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$), а по третьему атому водорода — как очень слабая кислота ($\text{HPO}_4^{2-} = \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$, $K_3 = 1 \cdot 10^{-12}$). Суммарно фосфорная кислота является умеренной.

Суммарные показатели относительной основности, введенные выше для бескислородных кислот (см. табл. 23) на основе реакций полной ионизации, являются наиболее представительными характеристиками химических элементов. Следующей задачей должно быть установление аналогичных характеристик кислородных многоосновных кислот, которые позволили бы рассматривать их в одном ряду с бескислородными

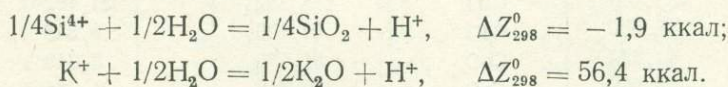
кислотами. Они должны основываться, как и в табл. 23, на реакциях электролитической диссоциации с участием ионов в такой же степени окисления элементов, в какой они находятся в составе кислот, например для мышьяковистой кислоты:



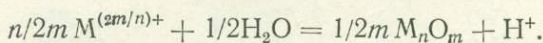
Свободная энергия этой реакции ΔZ_T° определяет суммарную кислотность H_3AsO_3 относительно H_2O , так же как величина ΔZ_T° бескислородных кислот (см. табл. 23). В уравнении реакции H_3AsO_3 удобно заменить ее ангидридом $\text{H}_3\text{AsO}_3 = 1/2 \text{As}_2\text{O}_3 + 3/2 \text{H}_2\text{O}$, что приводит к следующему выражению:



Свободная энергия этой реакции определяет относительную кислотность-щелочность ангидрида мышьяковистой кислоты (относительно газообразной H_2O). Эта величина непосредственно сопоставима с показателями относительной основности бескислородных кислот (ΔZ_T° в табл. 23), так как начало их отсчета одинаково (относится к реакции $\text{H}_2\text{O} = \text{OH}^- + \text{H}^+$). Реакции одинаковы для кислотных и основных окислов (для ангидридов кислот и оснований), которые с использованием подобных реакций могут сопоставляться в едином ряду показателей относительной основности, например:



Выразим этот тип реакций в общем виде:



Свободные энергии этих реакций, рассчитанные для окислов элементов различной валентности (показатели их основности окислов), а также для гидридов некоторых элементов (см. табл. 23), приведены в табл. 24, в которой помещены также исходные данные (стандартные свободные энергии образования ионов в водных растворах и окислов из справочников [100, 133, 185]). Показатели основности химических соединений коррелируются с величинами приведенного электросродства элементов по подгруппам периодической системы. Корреляция позволяет приблизительно оценить величины относительной основности окислов, для расчета которых данных недостаточно. Периодические корреляционные зависимости представлены на рис. 48—51. Аналогичны реакции расчета показателей основности (ΔZ_T°) химических соединений других типов, в которые входят элементы положительной валентности: сульфидов ($m/2n \text{M}^{(2n/m)^+} + 1/2 \text{H}_2\text{S} = 1/2n \text{M}_m\text{S}_n + \text{H}^+$), фторидов ($1/n \text{M}^{n+} + \text{HF} = 1/n \text{MF}_n + \text{H}^+$) и др. Началом отсчета показателей основности в этих примерах служит не H_2O , как в случае окислов, а соответствующее газообразное соединение — H_2S , HF и др. Основность их относительно H_2O определяется свободными энергиями реакций (см. табл. 23).

Среди породообразующих минералов преобладают силикаты. Силикаты — это соединения основных окислов с кремнеземом (кислотным окислом), и диссоциация их в водных растворах должна отражать схемы диссоциации по кислотному и основному типам. Например, схема

Таблица 24

Основность окислов и гидридов $n/2m M^{(2m/n)+} + 1/2 H_2O$ (газ) =
 $1/2m M_n O_m + H^+$, $\Delta Z_{298}^{H_2O}$, ккал.

Катионы		Оксиды		Средство к протону $\Delta Z_{298}^{H_2O}$
символ	$-\Delta Z_{298}^0$	формула	$-\Delta Z_{298}^0$	
Ag ⁺	-18,434	Ag ₂ O	2,690	7,539
Au ⁺	(-35,818)	Au ₂ O	(-14,000)	(-1,5)
Cs ⁺	69,730	Cs ₂ O	65,600	64,248
Cu ⁺	(-7,0)	Cu ₂ O	35,022	(2,817)
Fr ⁺	71,210	Fr ₂ O	71,500	62,778
H ⁺	0	H ₂ O	54,635	0
K ⁺	67,557	K ₂ O	76,974	56,388
Li ⁺	69,940	Li ₂ O	134,329	30,094
Na ⁺	62,672	Na ₂ O	90,161	44,910
Rb ⁺	67,840	Rb ₂ O	68,088	61,114
Tl ⁺	7,750	Tl ₂ O	35,000	17,568
F ⁻	—	HF	—	-18,700
Cl ⁻	—	HCl	—	-20,440
Br ⁻	—	HBr	—	-21,890
I ⁻	—	HI	—	-23,370
Ag ²⁺	-64,300	AgO	-4,900	-2,382
Ba ²⁺	134,000	BaO	131,994	28,321
Be ²⁺	91,100	BeO	136,121	4,808
Ca ²⁺	132,100	CaO	144,352	21,192
Cd ²⁺	18,560	CdO	54,100	9,548
Co ²⁺	12,820	CoO	51,430	8,013
Cu ²⁺	-15,670	CuO	30,919	4,024
Eu ²⁺	128,000	EuO	133,963	24,330
Fe ²⁺	18,860	FeO	60,101	6,698
Ge ²⁺	8,800	GeO	50,700	6,368
Hg ²⁺	-39,360	HgO	13,998	0,639
In ²⁺	12,790	InO	57,884	4,771
Mg ²⁺	108,810	MgO	136,087	13,680
Ni ²⁺	10,890	NiO	50,574	7,476
Pb ²⁺	5,830	PbO	45,040	7,713
Pd ²⁺	-42,200	PdO	21,010	-4,287
Pt ²⁺	-58,400	PtO	10,757	-7,260
Ra ²⁺	120,612	RaO	117,500	28,874
Sn ²⁺	6,510	SnO	61,400	-0,127
Sr ²⁺	136,580	SrO	137,285	26,966
Ti ²⁺	75,100	TiO	118,690	5,523
V ²⁺	52,100	VO	96,229	5,254
Zn ²⁺	35,173	ZnO	76,089	6,860
S ²⁻	—	H ₂ S	—	-2,770
Se ²⁻	—	H ₂ Se	—	-3,490
Te ²⁻	—	H ₂ Te	—	-6,410
Ac ³⁺	178,444	Ac ₂ O ₃	424,950	15,974
Al ³⁺	117,064	Al ₂ O ₃	378,082	3,326
Am ³⁺	142,238	Am ₂ O ₃	401,000	7,897
As ³⁺	-19,182	As ₂ O ₃	137,700	-2,026
Au ³⁺	—	Au ₂ O ₃	-18,800	-1,500
B ³⁺	54,404	B ₂ O ₃	284,871	-2,026
Bi ³⁺	-19,800	Bi ₂ O ₃	118,014	1,049

Таблица 24 (окончание)

Катионы		Окислы		Средство к протону $\Delta Z_{298}^{H_2O}$
символ	$-\Delta Z_{298}^0$	формула	$-\Delta Z_{298}^0$	
Ce ³⁺	161,416	Ce ₂ O ₃	408,592	13,025
Dy ³⁺	157,963	Dy ₂ O ₃	423,194	9,440
Er ³⁺	160,356	Er ₂ O ₃	432,262	8,726
Eu ³⁺	138,104	Eu ₂ O ₃	374,828	10,881
Fe ³⁺	1,080	Fe ₂ O ₃	177,816	-1,958
Ga ³⁺	38,700	Ga ₂ O ₃	238,583	0,454
Gd ³⁺	157,601	Gd ₂ O ₃	414,233	10,813
Ho ³⁺	163,931	Ho ₂ O ₃	428,191	10,593
In ³⁺	23,520	In ₂ O ₃	198,835	2,019
La ³⁺	163,214	La ₂ O ₃	408,047	13,715
Mn ³⁺	19,200	Mn ₂ O ₃	210,097	-1,298
Mo ³⁺	13,800	Mo ₂ O ₃	195,000	-0,582
Nd ³⁺	160,160	Nd ₂ O ₃	411,357	12,145
Pm ³⁺	158,998	Pm ₂ O ₃	406,000	12,651
Pr ³⁺	162,067	Pr ₂ O ₃	411,138	12,817
Sb ³⁺	-11,742	Sb ₂ O ₃	149,479	-1,509
Sc ³⁺	143,700	Sc ₂ O ₃	425,916	4,232
Sm ³⁺	158,170	Sm ₂ O ₃	414,530	10,953
Tb ³⁺	158,742	Tb ₂ O ₃	424,587	9,468
Th ³⁺	153,018	Th ₂ O ₃	415,500	9,074
Tm ³⁺	160,153	Tm ₂ O ₃	428,893	9,220
V ³⁺	58,000	V ₂ O ₃	272,220	1,281
Y ³⁺	164,603	Y ₂ O ₃	434,117	9,833
Yb ³⁺	154,023	Yb ₂ O ₃	412,738	9,869
Am ⁴⁺	110,200	AmO ₂	227,500	-2,007
C ⁴⁺	-26,759	CO ₂	94,257	-2,936
Ce ⁴⁺	121,100	CeO ₂	245,330	-3,740
Ge ⁴⁺	6,600	GeO ₂	124,660	-2,197
Hf ⁴⁺	132,600	HfO ₂	252,566	-2,674
Mo ⁴⁺	(2,975)	MoO ₂	127,447	(-3,8)
Np ⁴⁺	118,600	NpO ₂	244,215	-4,086
Pb ⁴⁺	-72,300	PbO ₂	52,300	-3,832
Po ⁴⁺	-70,000	PoO ₂	46,000	-1,682
Pt ⁴⁺	-111,224	PtO ₂	19,351	-5,326
Pu ⁴⁺	113,800	PuO ₂	239,610	-4,134
Se ⁴⁺	-95,097	SeO ₂	41,000	-6,706
Si ⁴⁺	87,830	SiO ₂	204,646	-1,886
Sn ⁴⁺	-0,590	SnO ₂	124,266	-3,896
Te ⁴⁺	-60,136	TeO ₂	64,600	-3,866
Th ⁴⁺	171,982	ThO ₂	279,433	0,455
Ti ⁴⁺	84,650	TiO ₂	212,559	-4,659
U ⁴⁺	126,120	UO ₂	246,620	-2,807
W ⁴⁺	0,424	WO ₂	127,564	-4,467
Zr ⁴⁺	124,700	ZrO ₂	248,505	-3,633
As ⁵⁺	-66,720	As ₂ O ₅	187,332	-4,759
N ⁵⁺	-180,113	N ₂ O ₅	-27,271	-5,978
Nb ⁵⁺	61,930	Nb ₂ O ₅	421,641	-2,460
P ⁵⁺	3,222	P ₂ O ₅	324,984	-4,536
Ta ⁵⁺	80,480	Ta ₂ O ₅	457,054	-2,291
V ⁵⁺	14,810	V ₂ O ₅	339,260	-3,646
Cr ⁶⁺	-75,667	CrO ₃	122,717	-5,746
Mo ⁶⁺	-32,184	MoO ₃	159,600	-4,646
U ⁶⁺	(90,672)	UO ₃	274,380	(-3,3)
W ⁶⁺	(-11,880)	WO ₃	182,630	(-5,1)

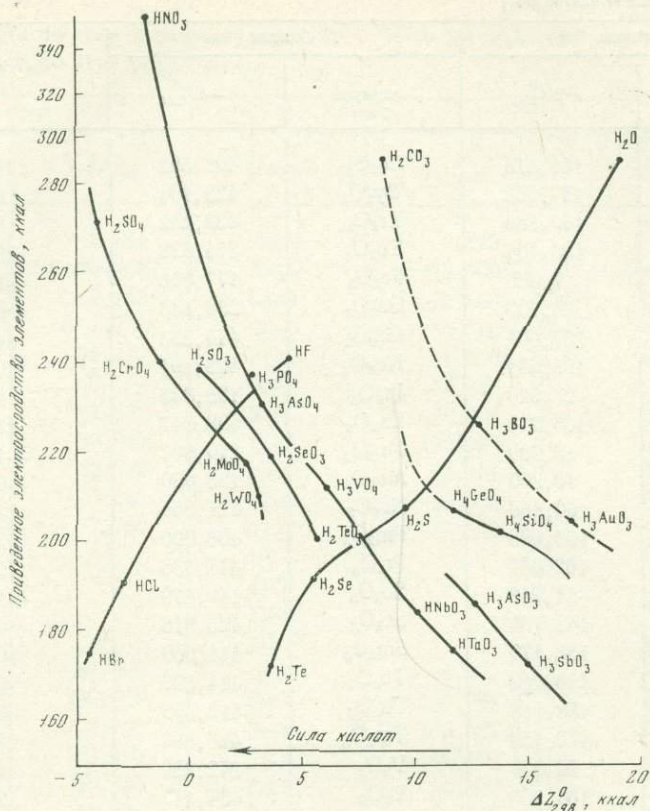


Рис. 47. Диаграмма корреляции приведенного электросродства химических элементов и основности кислот

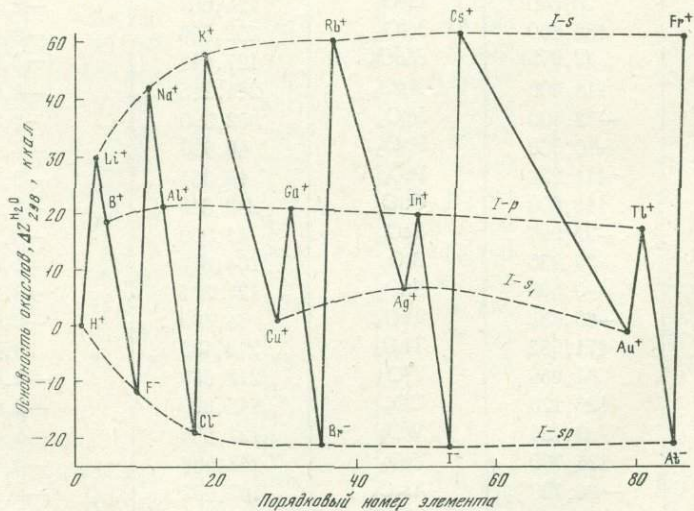


Рис. 48. Периодичность изменения основности одновалентных элементов, определенной по их оксидам и гидридам (структура I группы периодической системы)

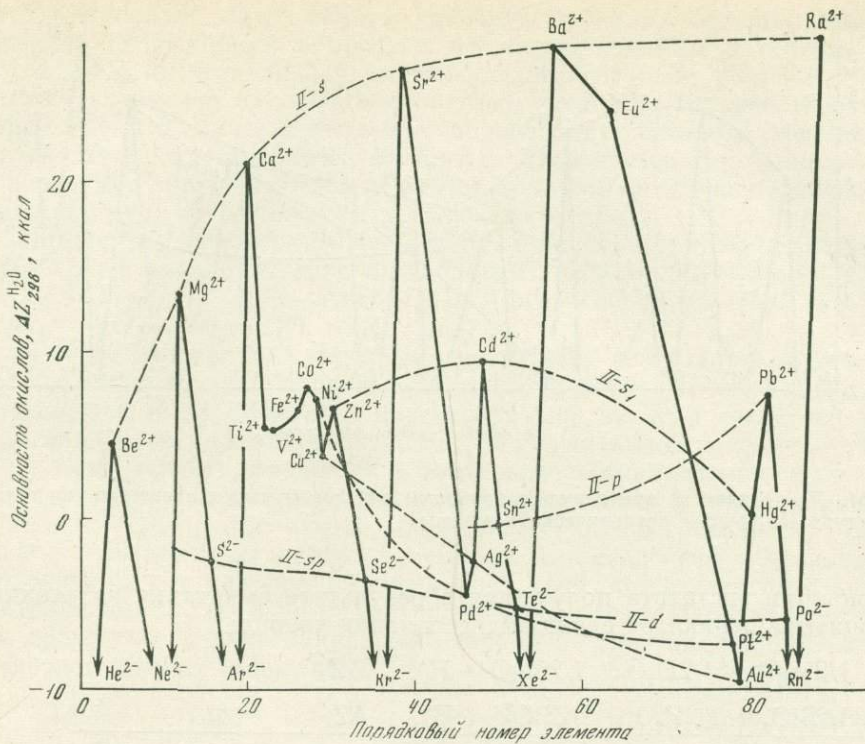


Рис. 49. Периодичность изменения основности двухвалентных элементов (структура II группы периодической системы)

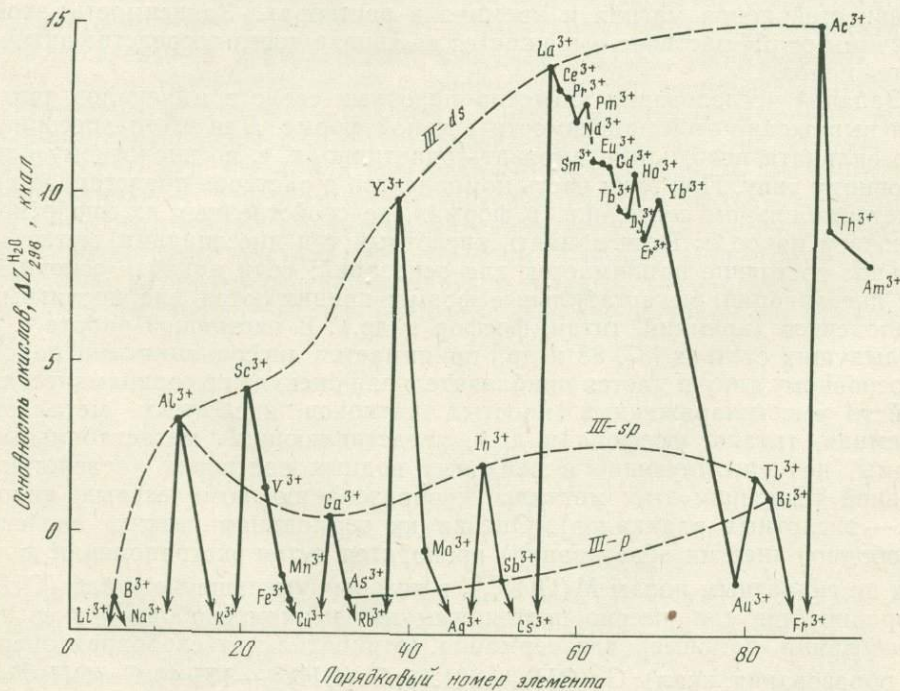


Рис. 50. Периодичность изменения основности окислов трехвалентных элементов (структура III группы периодической системы)

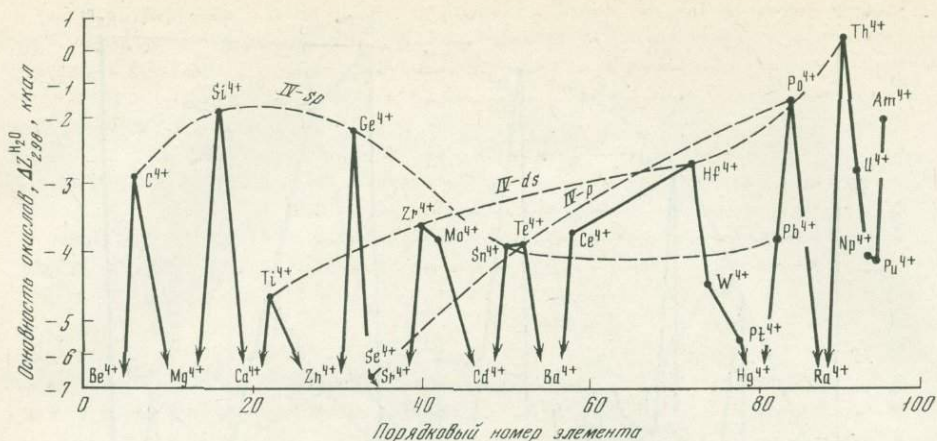
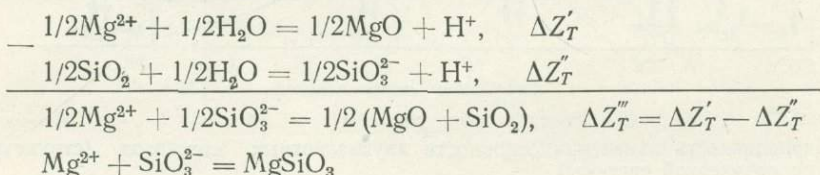


Рис. 51. Периодичность изменения основности окислов четырехвалентных элементов (структура IV группы периодической системы)

диссоциации энстатита получается в результате вычитания из реакции диссоциации периклаза реакции диссоциации кварца:



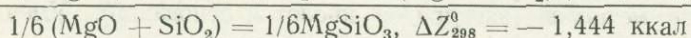
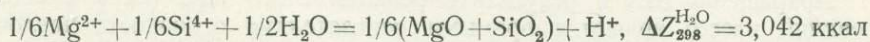
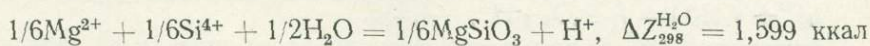
ΔZ_T^0 этой реакции определяются соотношениями величин химических активностей ионов магния и кремния в растворах. Зависимость этой величины от pH раствора выражается не явно, а через посредство активностей ионов.

Задачей исследования кислотно-щелочных свойств минералов является выражение этой зависимости в явной форме. Для этого диссоциацию силиката необходимо выразить однотипно, т. е. по кислотному или основному типу. При этом часть компонентов в растворе представляется в метастабильном состоянии, в формах, не свойственных их кислотно-щелочной природе. Если принять кислотный тип диссоциации, метастабильное состояние принимается для оснований; если принять основной тип диссоциации, метастабильные формы принимаются для кислотных компонентов (кремний, титан, фосфор и др.). В настоящей работе и в предыдущих статьях [87, 88 и др.] принимается диссоциация минералов по основному типу и дается приблизительная оценка термодинамических свойств высокозаряженных простых катионов кислотных металлов (кремния, титана, фосфора и др.), представляющих метастабильные формы, не существующие в реальных водных растворах (вследствие сильной тенденции этих металлов к образованию комплексов анионов — кислотных радикалов). Оценка их термодинамических свойств (свободной энергии образования) проводится путем экстраполяции данных по гидратным ионам $\text{M}(\text{OH})_{\frac{\pm n}{m}}$, в которых уменьшение числа (OH) коррелируется с примерно постоянным изменением свободной энергии образования, например для германия (отрицательная свободная энергия образования, ккал): $\text{Ge}(\text{OH})_4 - 231,15$, $\text{Ge}(\text{OH})_3^+ - 175,44$, $\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+} - 119,46$, $\text{Ge}(\text{OH})^{3+} - 63,12$, $\text{Ge}^{4+} - 6,60$. По аналогии проведена экстраполяция данных по простым высокозаряженным ионам других кислотных металлов.

Такой подход имеет слабую сторону, так как термодинамические свойства, относящиеся к простым высокозаряженным катионам (Si^{4+} , P^{3+} и др.), представляющие метастабильные формы, получаются косвенным путем и с невысокой точностью. Величины основности окислов коррелируются также с энергиями образования силикатов: чем дальше по шкале основности окисел отстоит от кремнезема, тем выше энергия образования соответствующего ему силиката. Эти соотношения показаны на примере ортосиликатов на графике (рис. 52).

Наиболее распространенные в горных породах окислы образуют закономерный ряд нарастания их кислотных свойств: $\text{K}_2\text{O}—\text{Na}_2\text{O}—\text{Li}_2\text{O}—\text{BaO}—\text{SrO}—\text{CaO}—\text{MgO}—\text{MnO}—\text{CdO}—\text{PbO}—\text{ZnO}—\text{FeO}—\text{BeO}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{Cr}_2\text{O}_3—\text{Fe}_2\text{O}_3—\text{ZrO}_2—\text{TiO}_2—\text{SiO}_2—\text{P}_2\text{O}_5$.

Если не считать P_2O_5 , который практически не входит в силикаты, в ряду рассматриваемых окислов кремнезем является наиболее кислотным. Содержание его в силикатах вносит большой вклад в кислотные свойства силикатов (кремнекислотность), которые зависят, кроме того, от основности окислов, входящих в соединение с кремнеземом, и от прочности возникающих между ними химических связей. Этим последним фактором (прочностью связей) определяется то обстоятельство, что основность силиката не является суммарной основностью составляющих его окислов, так как при их соединении выделяется энергия взаимной нейтрализации. Эта энергия нейтрализации находит наглядное выражение при сопоставлении приращений свободной энергии реакций следующего типа (при их вычитании):



Из этого сопоставления видно, что при переходе от суммы окислов магния и кремния к химическому соединению между ними (энстатиту) эффект взаимной нейтрализации понижает $\Delta Z_{298}^{\text{H}_2\text{O}}$ почти вдвое (на 1,444 ккал). Этот эффект тем значительнее, чем прочнее химические связи между элементами в силикате относительно связей в соответствующей ему сумме окислов, т. е. он отвечает свободной энергии образования силиката из окислов в мольном количестве, отвечающем его протонному эквиваленту. Энергия взаимодействия окислов подавляет возможности положительной ионизации металлов, входящих в состав силиката (рН равновесного раствора понижается). В общем энергия взаимодействия тем значительнее, чем больше разница по основности реагирующих окислов, что на примере ортосиликатов рассматривалось выше (см. рис. 52).

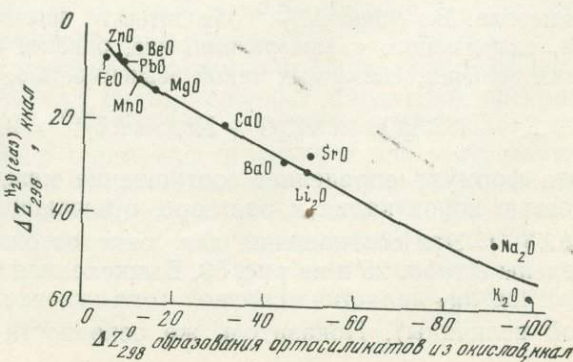
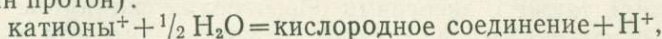


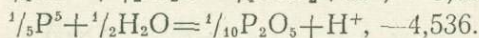
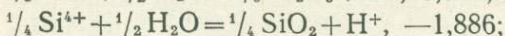
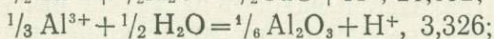
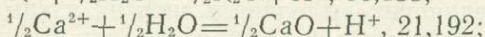
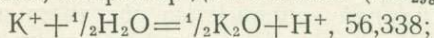
Рис. 52. Корреляционная зависимость между основностью окислов и свободной энергией образования из окислов соответствующих им ортосиликатов

Унифицированный подход (принятие простых катионных форм для всех металлов) раскрывает возможность оценки кислотно-щелочных свойств соединений различной химической природы по общей шкале их химического сродства к протону, исходя из реакций такого типа (в расчете на один протон):

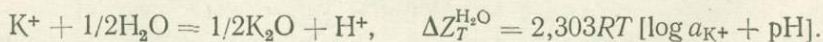


где катионы⁺ — сумма катионов в количестве, отвечающем суммарному единичному заряду; кислородное соединение — окисел или силикат, молярное количество которого отвечает 0,5 атома кислорода, что соответствует одному протонному эквиваленту (т. е. освобождению в результате реакции одного протона).

Чем выше основность соединения, тем, в соответствии с протонной теорией кислот и оснований [151], выше его химическое сродство к протону, что равносильно смещению реакции указанного типа влево. Мерой этого смещения служат приращения ΔZ_T^0 , которые, таким образом, являются прямым показателем основных свойств вещества. Расчет реакций на один протон позволяет непосредственно сопоставлять химические соединения, в которых металлы находятся в различных степенях окисления, например для окислов ($\Delta Z_{298}^{\text{H}_2\text{O}}$, ккал):



Приращения ΔZ_T^0 в результате реакций этого типа (мера смещенности реакций влево) являются прямыми показателями основности (щелочности) простых окислов металлов (ангидридов кислот и оснований). Уменьшение величины ΔZ_T^0 коррелируется с усилением кислотных свойств при переходе от щелочных и основных окислов (K_2O , CaO с очень большими величинами ΔZ_T^0) к амфотерным (Al_2O_3 с положительной величиной ΔZ_T^0 , близкой к нулю) и кислотным (SiO_2 , P_2O_5 с отрицательными величинами ΔZ_T^0) окислам. Использованный в условном обозначении показателя основности символ $\Delta Z_T^{\text{H}_2\text{O}}$ отражает прежде всего то, что отсчет основности минералов ведется по отношению к воде, для которой $\Delta Z_T^{\text{H}_2\text{O}} = 0$. Для удобства температурной экстраполяции $\Delta Z_T^{\text{H}_2\text{O}}$ рассчитывались с участием воды в газообразном состоянии ($\Delta Z_{298}^0 = 57,796$ ккал), чтобы исключить фазовый переход, при котором изменяются температурные зависимости. Однако переход к жидкому состоянию воды или к иным величинам ее активности, а также к условиям высокого флюидного давления не изменяет соотношений основности минералов (величина $\Delta Z_T^{\text{H}_2\text{O}}$ изменяется для всех минералов на одну и ту же величину), так как во всех рассматриваемых реакциях участвует одинаковое количество воды ($\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$), определяемое протонным эквивалентом минерала. Величина $\Delta Z_T^{\text{H}_2\text{O}}$ находится в прямой зависимости от рН раствора, равновесного с минералами, что, однако, не означает тождественности этих величин, связанных такой зависимостью, например для окисла калия:



Эта формула определяет соотношение между рН и химической активностью ионов калия в растворе, отвечающее основности окисла калия ($\Delta Z_T^{\text{H}_2\text{O}}$). Эти соотношения для окислов одновалентных металлов приведены в табл. 25 и на рис. 53. Вычисленная таким образом величина рН или $\log a_{\text{K}^+}$ является условной (она отвечает условию постоянства другой величины). Показатель же основности $\Delta Z_T^{\text{H}_2\text{O}}$, устанавливающий

Таблица 25

Основность окислов одновалентных металлов

Окислы	T, °K	$\Delta ZT^{\text{H}_2\text{O}}$, ккал	$\log a_{\text{M}^+}$		
			pH 3	pH 7	pH 10
Ag ₂ O	298	7,634	2,6	-1,4	-4,4
	600	15,203	2,5	-1,5	-4,5
	1200	25,300	1,6	-2,4	-5,4
Cs ₂ O	298	61,928	42,4	38,4	35,4
	600	72,834	23,5	19,5	16,5
	1200	92,290	13,8	9,8	6,8
K ₂ O	298	56,388	38,3	34,3	31,3
	600	66,332	21,2	17,2	14,2
	1200	86,200	12,7	8,7	5,7
Au ₂ O	298	8,274	3,07	-0,93	-3,93
	600	16,250	2,9	-1,1	-4,1
	1200	26,400	1,8	-2,2	-5,2
Li ₂ O	298	30,094	19,0	15,0	12,0
	600	35,886	10,1	6,1	3,1
	1200	47,700	5,7	1,7	-1,3
Na ₂ O	298	44,910	29,9	25,9	22,9
	600	53,025	16,3	12,3	9,3
	1200	70,000	9,7	5,7	2,7
Rb ₂ O	298	60,002	41,0	37,0	34,0
	600	71,083	22,9	18,9	15,9
	1200	89,611	13,0	9,0	6,0
Cu ₂ O	298	-2,144	-4,6	-8,6	-11,6
	600	3,168	-1,8	-5,8	-8,8
	1200	10,700	-1,1	-5,1	-8,1
Fe ₂ O	298	62,774	43,0	39,0	36,0
	600	73,440	23,7	19,7	16,7
	1200	93,311	14,0	10,0	7,0
Tl ₂ O	298	17,568	9,9	5,9	2,9
	600	25,953	6,5	2,5	-0,5
	1200	34,936	3,4	-0,6	-3,6

связь между этими величинами, является константой веществ, ограничиваясь только условиями температуры и давления.

Экстраполяция величин основности окислов и минералов в область высокой температуры сопряжена с рядом условных допущений, поскольку в реакциях участвуют ионы химических элементов в растворах, для которых данные по энтропии и теплоемкости неточны или отсутствуют. Наиболее полные данные по температурной экстраполяции растворенных веществ (до 600°K) содержатся в работах Б. Н. Рыженко и И. Л. Ходаковского. С использованием этих данных [100] на основе их дальнейшей экстраполяции рассчитывались приблизительные показатели основности порообразующих окислов минералов в температурном интервале 298—1200°K [87] (табл. 26).

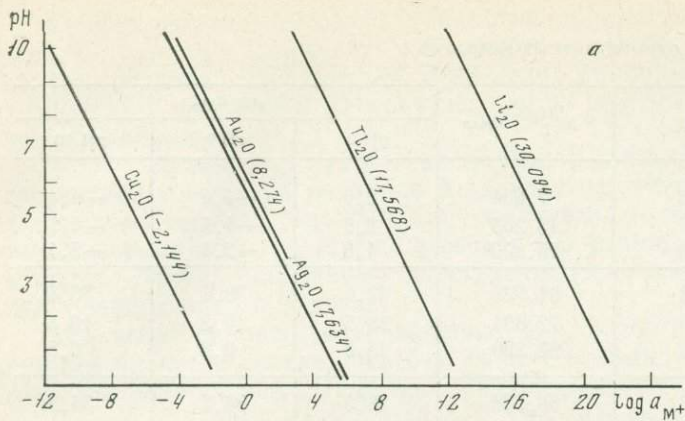


Рис. 53. Соотношения между показателями основности окислов одновалентных металлов и величинами pH и $\log a_{\text{M}^+}$ по табл. 25 (в скобках приведены значения $\Delta Z_T^{\text{H}_2\text{O}}$ окислов в ккал)

a — при $T=298^\circ \text{K}$; b — при $T=600^\circ \text{K}$; $в$ — при $T=1200^\circ \text{K}$

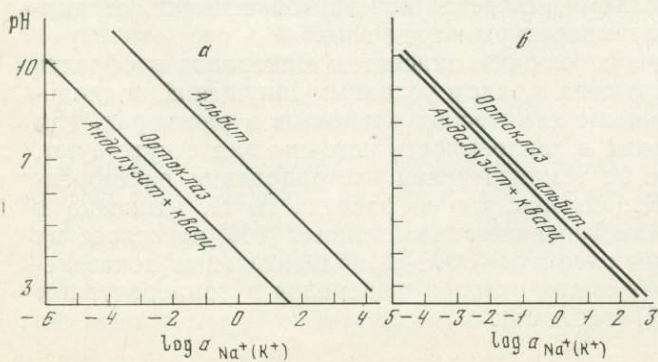
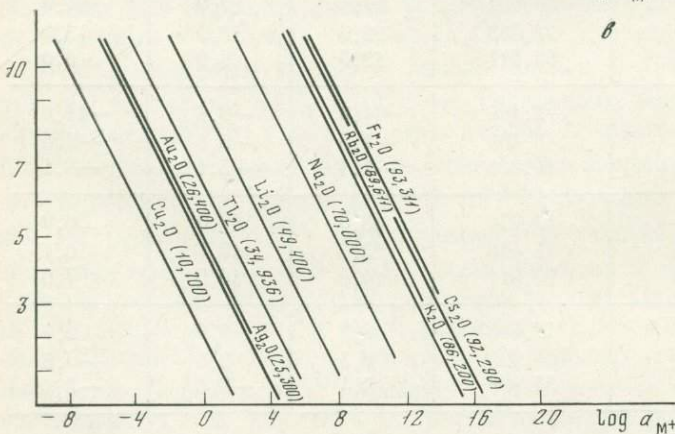
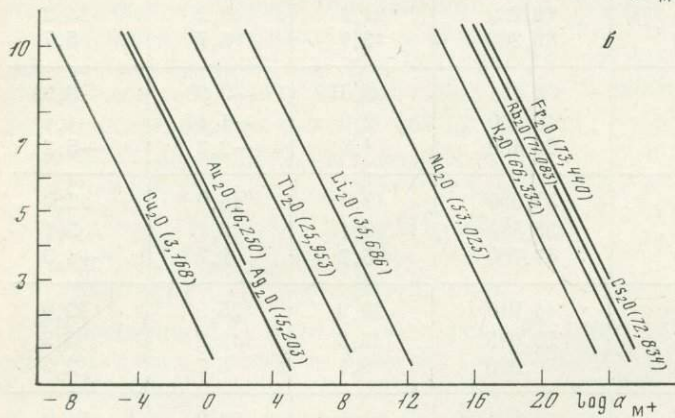


Рис. 54. Устойчивость альбита и ортоклаза при различной температуре на диаграмме щелочность (pH)—логарифм активности ионов щелочных металлов ($\log a_{\text{Na}^+}$, $\log a_{\text{K}^+}$) по табл. 27

a — при $T=298^\circ \text{K}$; $б$ — при $T=1200^\circ \text{K}$

Таблица 26

Термодинамические показатели основности породообразующих окислов и силикатов при различной температуре

Минералы, окислы	$\Delta Z_T^{H_2O}$, ккал		
	298° К	600	1200° К
K ₂ O	56,388	66,332	86,200
K ₄ SiO ₄	14,868	18,567	24,759
K ₂ SiO ₃	6,432	9,706	15,834
KAlSiO ₄ (кальсилит)	2,463	3,667	5,851
KAlSi ₂ O ₆ (лейцит)	0,537	1,658	3,941
KAlSi ₃ O ₈ (ортоклаз)	-0,476	0,468	1,761
Na ₂ O	44,910	53,025	70,000
Na ₄ SiO ₄	10,126	14,295	22,838
Na ₂ SiO ₃	3,979	6,955	12,840
NaAlSiO ₄ (нефелин)	2,055	3,069	5,146
NaAlSi ₂ O ₆ (жадеит)	0,500	1,595	3,578
NaAlSi ₃ O ₈ (альбит)	-0,230	0,584	1,700
Li ₂ O	30,094	35,886	49,400
LiAlSiO ₄ (эвкрипит)	1,921	2,615	3,979
FeO	6,698	6,929	7,830
Fe ₂ SiO ₄ (фаялит)	1,872	2,465	3,528
FeSiO ₃ (ферросилит)	0,582	1,150	1,933
Mn ₂ SiO ₄ (тефроит)	3,343	4,367	5,651
MnSiO ₃ (родонит)	1,590	2,478	3,481
MgO	13,680	15,181	17,490
Mg ₂ SiO ₄ (форстерит)	4,006	5,084	6,519
MgSiO ₃ (клиноэнстатит)	1,858	2,798	3,981
CaO	21,192	23,119	26,600
Ca ₂ SiO ₄ (ларнит)	5,818	7,045	7,967
Ca ₃ MgSi ₂ O ₈ (мервинит)	5,042	6,166	7,823
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ (геленит)	4,582	5,027	6,041
CaMgSiO ₄ (монтчеллит)	4,378	5,566	7,408
Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ (акерманит)	3,696	4,835	6,179
CaSiO ₃ (воластонит)	2,262	3,319	4,796
Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ (гроссуляр)	2,022	2,890	4,401
CaMgSi ₂ O ₆ (диопсид)	1,548	2,601	4,017
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (анортит)	1,458	1,748	2,128
BaO	28,320	31,519	36,046
Ba ₂ SiO ₄	7,696	9,594	12,179
BaSiO ₃	3,521	4,992	6,921
SrO	26,966	30,231	34,500
Sr ₂ SiO ₄	6,263	8,245	10,773
SrSiO ₃	2,511	4,054	5,979
CdO	9,548	11,300	14,100
PbO	7,712	9,500	13,100
Pb ₂ SiO ₄	1,883	3,039	4,950
PbSiO ₃ (аламозит)	0,617	1,639	3,210
NiO	7,476	8,084	8,644
ZnO	6,860	8,106	9,989
Zn ₂ SiO ₄ (виллемит)	1,588	2,534	3,478
ZnSiO ₃	-0,025	0,784	1,562
BeO	4,808	5,276	5,880
Be ₂ SiO ₄	0,004	0,550	1,342
BeSiO ₃	-0,843	-0,396	0,187

Таблица 26 (окончание)

Минералы, окислы	$\Delta Z_T^{H_2O}$, ккал		
	298° К	600	1200° К
Al ₂ O ₃ (корунд)	3,326	2,946	2,833
Al ₂ SiO ₅ (силлиманит)	1,153	1,154	1,220
Al ₂ SiO ₅ (кианит)	1,113	1,204	1,420
Al ₂ SiO ₅ (андалузит)	1,100	1,121	1,209
Cr ₂ O ₃	-0,008	0,533	0,900
Fe ₂ O ₃	-1,958	-1,656	-1,462
ZrSiO ₄	-2,537	-2,000	-1,500
ZrO ₂	-3,633	-3,307	-2,907
TiO ₂	-4,659	-4,163	-3,783
SiO ₂	-1,886	-1,250	-0,800
P ₂ O ₅	-4,536	-4,920	-5,400

Эти показатели основности минералов, определяемые их составом, нельзя непосредственно отождествлять с основностью (щелочностью) среды их образования (с фациальной щелочностью). Кислотно-щелочной режим образования минералов определяется не абсолютными, а относительными величинами основности, которые представляют разность $\Delta Z_T^{H_2O}$ минералов и суммарной $\Delta Z_T^{H_2O}$ тех минеральных ассоциаций, которыми ограничиваются области их устойчивости. Рассмотрим для примера устойчивость альбита и калиевого полевого шпата (микроклина), которые при понижении щелочности разлагаются на андалузит и кварц. Соответствующие реакции разложения этих минералов приведены в табл. 27. По результатам вычислений построен график (рис. 54), который показывает, что устойчивость этих минералов в отношении кислотно-щелочного режима полностью определяется показателями их основности (см. табл. 26). При низкой и умеренной температуре основность альбита выше основности калиевого полевого шпата, вследствие чего он разлагается при более высокой щелочности растворов, а при высокой температуре основность калиевого полевого шпата превышает основность альбита, и имеют место обратные соотношения их устойчивости. Показатели основности минералов ($\Delta Z_T^{H_2O}$) отражают тонкую специфику условий их образования, хотя они не идентичны относительной щелочности.

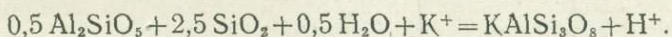
Аналогичные соотношения присущи горным породам, устойчивость которых определяется в системе фаций кислотности-щелочности (фа-

Таблица 27

Минеральные равновесия альбита и микроклина, их показатели основности ($\Delta Z_T^{H_2O}$) и логарифмы активностей Na⁺ и K⁺ (при различных pH)

Реакция	T, °К	$\Delta Z_T^{H_2O}$, ккал	log a _{Na+} (K ⁺)		
			pH 3	pH 7	pH 10
0,5Al ₂ SiO ₅ + 2,5SiO ₂ + 0,5H ₂ O + Na ⁺ = =NaAlSi ₃ O ₈ + H ⁺	298	9,684	4,09	0,09	-2,91
	600	16,426	2,98	-1,02	-4,02
	1200	29,125	2,30	-1,70	-4,70
0,5Al ₂ SiO ₅ + 2,5SiO ₂ + 0,5H ₂ O + K ⁺ = =KAlSi ₃ O ₈ + H ⁺	298	5,740	1,21	-2,79	-5,79
	600	14,390	2,24	-1,76	-4,76
	1200	30,141	2,49	-1,51	-4,51

альная или относительная щелочность пород), а валовой их состав характеризует их общую основность (щелочность), определяемую соотношением в их составе кислот и оснований. Остановимся вначале на фациальной щелочности пород, а затем перейдем к их общей основности. В разобранным примере (см. рис. 54) нижние пределы устойчивости калиевого полевого шпата и альбита определяются развитием эквивалентной ассоциации андалузита с кварцем. Основность этого минерального агрегата противопоставляется основности этих минералов, что и определяет пределы их устойчивости и фациальную щелочность соответствующих им горных пород. Эта относительная щелочность не зависит непосредственно от валового состава породы (от соотношения составляющих ее минералов). Так, стабильность ассоциации андалузита с кварцем в рассмотренных выше примерах (см. рис. 54, табл. 27) ограничивается при изменении кислотно-основного режима появлением щелочного полевого шпата, равновесием с которым определяется верхний по щелочности предел устойчивости этой ассоциации:



Свободная энергия этой реакции $\Delta Z_T^{\text{H}_2\text{O}}$ может рассматриваться как относительная основность кварц-андалузитовой ассоциации (относительно калиевого полевого шпата). Соответствующая минеральная ассоциация (андалузит + кварц + щелочной полевой шпат) условно моновариантна (характеризуется одной степенью свободы при условии постоянства температуры и давления), т. е. она образуется при однозначной величине $\Delta Z_T^{\text{H}_2\text{O}}$ (при конкретном отношении рН и активности соответствующего иона щелочного металла). Ассоциация же андалузит + кварц условно дивариантна (на диаграмме ей отвечает поле, ограниченное линией условно моновариантного равновесия), она возникает в определенном диапазоне кислотно-щелочного режима (при различных величинах $\Delta Z_T^{\text{H}_2\text{O}}$). Горные породы обычно возникают в определенных диапазонах кислотно-щелочных условий и вследствие этого, как и минералы, рассматриваемые вне минеральных равновесий, не могут однозначно характеризоваться конкретными величинами $\Delta Z_T^{\text{H}_2\text{O}}$, определяющими их устойчивость.

Величины $\Delta Z_T^{\text{H}_2\text{O}}$ горных пород определяют их устойчивость только в относительном плане, в системе минеральных равновесий, определяющих минеральные фации кислотности-щелочности. Однако сами по себе они (как и $\Delta Z_T^{\text{H}_2\text{O}}$ минералов) являются важнейшими характеристиками, несущими важную генетическую информацию.

Проблема оценки общей основности (щелочности) горных пород является одной из наиболее важных в петрографии, и поколения петрографов пытались ее разрешить, используя для этого соотношения компонентов, входящих в их состав и различающихся по кислотно-щелочным свойствам — $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) : \text{SiO}_2$, $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) : \text{Al}_2\text{O}_3$, $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}) : \text{Al}_2\text{O}_3$ и др. При использовании метода протонного эквивалента [87] учитываются кислотно-щелочные характеристики всех компонентов горных пород. По существу это метод сопоставления валовых составов горных пород (их химических анализов), но в нем учитывается энергия химического взаимодействия компонентов, обусловленная их взаимной нейтрализацией, которая связана с группировками компонентов, соответствующими минералам. Расчет ведется по возможности с максимальным приближением к реальному минеральному составу горных пород; при этом водные минералы заменяются продуктами их дегидратации. Сумма полученных нормативных минералов приводится к эквивалентам суммарного мольного количества, которые должны соответствовать стандартным реакциям, рассчитанным на один протон:

(ионы металлов) + 1/2 H₂O = (эквивалент нормативных минералов) + H⁺.

Показатели щелочности, определяемые такими реакциями, отвечают равновесиям нормативных минералов с гипотетическими водными растворами, в которых содержатся простые ионы металлов, входящих в состав горных пород. Эти показатели аналогичны величинам ΔZ_T^0 в табл. 26, которые характеризуют кислотно-щелочные свойства нормативных минералов. Техника расчета показателей основности горных пород, изложенная в специальной статье [89], здесь не излагается. В результате подобных расчетов в единой системе химического сродства к протону сравниваются по основности пороодообразующие минералы и горные породы различного состава.

Показатели основности горных пород имеют большое значение в петрологических исследованиях. Так, в рядах метасоматических пород характер понижения величины $\Delta Z_T^{H_2O}$ отражает общую интенсивность процессов кислотного выщелачивания, а возрастание $\Delta Z_T^{H_2O}$, наоборот, связывается с развитием основного (щелочного) метасоматоза. Метасоматические колонки чрезвычайно разнообразны по специфике изменения величины $\Delta Z_T^{H_2O}$, что отражает наиболее общие черты их различия. Большую роль величины $\Delta Z_T^{H_2O}$ должны играть также в анализе процессов глубинного рудообразования, которое приобретает определенную специфику, развиваясь в горных породах различной основности. Отложение рудных минералов связано с нейтрализацией гидротермальных растворов, имеющих щелочной или кислотный характер, при взаимодействии их с породами. При этом общая основность пород и своеобразие их состава (железистость, известковистость и др.) оказывают специфическое влияние на отложение руд различного металлического состава. Магматические серии также прежде всего характеризуются спецификой изменения общей основности пород. Широкие диапазоны изменения величины $\Delta Z_T^{H_2O}$ характеризуют серии горных пород, заканчивающиеся формированием кремнекислых разновидностей — гранитов (липаритов) и щелочных гранитов (пантеллеритов). Сокращение диапазона изменения величины $\Delta Z_T^{H_2O}$ связывается с переходом к недосыщенным кремнеземом сериям горных пород. В крайнем проявлении эти серии пород заканчиваются формированием фельдшпатоидных бесполовошпатовых пород — ийолитов и уртитов (нефелинитов). Величина $\Delta Z_T^{H_2O}$ представляет основу сопоставления составов горных пород в отношении всех других компонентов. Для удобства такого сопоставления был введен расчет общей основности пород с использованием их протонно-эквивалентных формул, число катионов в которых рассчитывается на 0,5 атома кислорода:

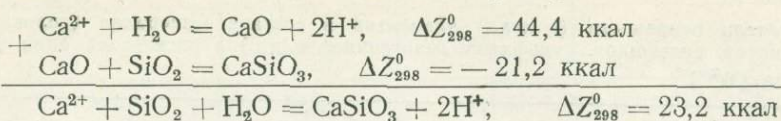
$$0,01 [(сумма катионов) O_{50}].$$

С использованием этих формул общая основность горной породы вычисляется как приращение свободной энергии $\Delta Z_T^{H_2O}$ в результате стандартной реакции на один протон:

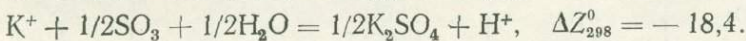
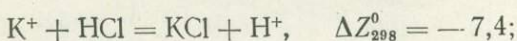
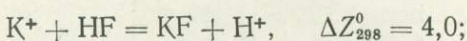
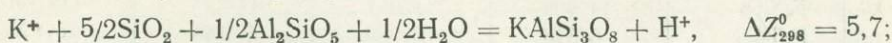
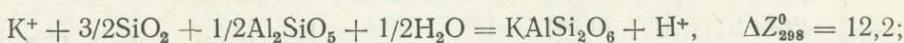
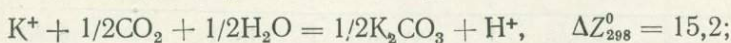
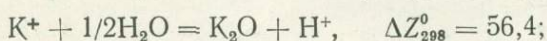
(сумма катионов)⁺ + 0,5 H₂O = [эквивалентная формула породы] + H⁺. Такой подход затрагивает важную геохимическую проблему оценки основности окислов, рассматриваемых не изолированно, а в составе сложных окислов, ортосиликатов, метасиликатов, алюмосиликатов, карбонатов, сульфатов и др. С ней тесно связан вопрос оценки кислотно-щелочных свойств элементов, находящихся в составе сульфидов и галогенидов.

Такие характеристики окислов получаются из показателей их основности при суммировании их (после приведения в соответствие мольных количеств) со свободными энергиями реакций образования минералов из окислов, которыми обуславливаются энергетические эффек-

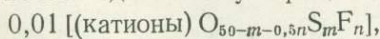
ты взаимной нейтрализации окислов, например:



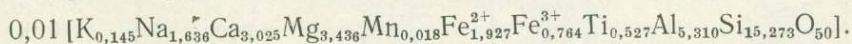
Энергия нейтрализации ($-21,2$ ккал) распределяется между окислами CaO и SiO_2 , но оценить это распределение невозможно. Поэтому ниже оно условно относится к более основному окислу, в данном примере к CaO , показатель основности которого с переходом от изолированного окисла к метасиликату понижается с $44,4$ ккал ($22,2$ ккал в расчете на один протон) до $23,2$ ккал ($11,6$ ккал). Для более кислотного окисла (в данном примере SiO_2) показатель основности остается неизменным (без поправки на взаимодействие его с более основным окислом). Степень подавления основных свойств окислов в общем нарастает при повышении силы кислотных компонентов, хотя определенное влияние оказывает специфическое взаимное сродство компонентов друг к другу, характеризующее прочность возникающих между ними связей. Так, например, у калия проявляется очень слабое сродство к углекислоте, которая вследствие этого подавляет щелочные свойства калия в значительно меньшей степени, чем кремниевая и алюмокремниевая кислоты, в солях которых калий связан очень прочно. В целом намечается такой ряд понижения щелочных свойств калия при последовательном переходе его к минералам различного типа (ΔZ_{298}^0 , ккал):



Из сопоставления видно, что основные свойства элементов (тенденции к положительной ионизации) подавляются при вхождении их в минералы в меру прочности возникающих химических связей. Результаты расчета показателей основности химических элементов различной валентности применительно к минералам различного типа приведены в табл. 28. По ним вычисляются показатели основности минералов и горных пород. Для этого их составы представляются в виде протонного эквивалента, т. е. в таком мольном количестве, которое соответствует выделению одного иона водорода в рассмотренных выше стандартных реакциях (отвечает единичному отрицательному заряду):



где анионные коэффициенты могут изменяться в пределах m от нуля до 50, n — от нуля до 100. В этой формуле сера может заменяться селеном, теллуром, а фтор — хлором, бромом, иодом. При $m=0$ и $n=0$ (минерал или порода сложены только кислородными соединениями) формула приобретает обычный вид: $0,01 [(\text{катионы}) \text{O}_{50}]$. Пример эквивалентной формулы горной породы (базальта) приведен ниже:



Коэффициенты формул перемножаются на соответствующие величины $\Delta Z_T^{\text{H}_2\text{O}}$ из табл. 28, и полученные произведения суммируются. Выбор

Таблица 28

Показатели основности (в ккал) элементов в составе минералов (силикатов, карбонатов, сульфидов, сульфатов, галогенидов и др.) в расчете на один атом металла (M^{n+})

Металл	Минерал	ΔH_{298}^0	ΔZ_{298}^0	ΔZ_{600}^0	ΔZ_{1200}^0
K ⁺	K ₂ O	45,801	56,388	66,332	86,200
	KAlSiO ₄	9,042	17,910	25,819	40,108
	KAlSi ₂ O ₆	3,991	12,201	(21,8)	(46,0)
	K ₂ CO ₃	-0,739	15,237	(31,2)	—
	KAlSi ₃ O ₈	-2,974	5,672	14,389	30,085
	KF	-10,757	4,047	(18,2)	(45,0)
	KCl	-22,005	-7,359	6,812	34,485
	K ₂ SO ₄	-35,249	-18,426	-2,164	29,329
Na ⁺	Na ₂ O	36,667	44,910	53,025	70,000
	NaAlSiO ₄	8,128	14,648	21,447	36,665
	NaAlSi ₃ O ₈	3,311	9,616	16,247	29,069
	NaAlSi ₂ O ₆	2,936	11,752	21,043	41,638
	Na ₂ CO ₃	-2,118	11,562	(24,2)	—
	Na ₃ PO ₄	-8,400	0,620	(9,4)	(27,6)
	NaF	-14,758	-1,840	(10,0)	(34,7)
	NaCl	-18,729	-6,358	5,910	30,571
Na ₂ SO ₄	-32,107	-17,366	-3,459	24,281	
Fe ²⁺	FeO	13,596	13,396	13,859	15,660
	Fe ₂ SiO ₄	10,841	11,262	12,362	15,714
	FeSiO ₃	10,666	11,041	(11,9)	(14,8)
	FeTiO ₃	8,816	8,989	10,004	13,180
	Fe ₃ O ₄	8,516	8,129	8,380	8,334
	FeAl ₂ O ₄	5,216	5,401	(5,6)	(6,0)
	FeWO ₄	4,076	4,126	(4,4)	(5,1)
	FeCr ₂ O ₄	3,716	4,028	(4,3)	(5,0)
FeS	1,620	2,657	3,798	5,900	
Mn ²⁺	MnO	18,364	23,116	25,970	29,408
	Mn ₂ SiO ₄	12,481	17,144	19,969	24,205
	MnSiO ₃	12,446	17,091	19,867	24,084
Mg ²⁺	MgO	24,356	27,360	30,362	34,980
	Mg ₂ SiO ₄	16,796	19,799	22,835	27,675
	MgAl ₂ O ₄	15,756	18,566	21,371	25,663
	MgSiO ₃	15,666	18,697	21,791	27,088
	MgCl ₂	1,134	12,843	24,395	42,752
	MgCO ₃	-3,874	11,590	27,066	55,133
	MgF ₂	-28,740	-16,598	(-5,3)	(13,0)
Ca ²⁺	CaO	35,706	42,384	46,238	53,200
	Ca ₂ SiO ₄	20,611	27,047	30,682	33,469
	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	15,776	19,755	21,767	25,050
	CaSiO ₃	14,506	21,118	24,915	31,978
	CaNb ₂ O ₆	-6,204	2,076	(6,0)	(16,0)
	CaCO ₃	-7,045	11,084	26,311	54,563
	CaCl ₂	-16,176	-1,601	10,070	30,963

Таблица 28 (окончание)

Металл	Минерал	ΔH_{298}^0	ΔZ_{298}^0	ΔZ_{600}^0	ΔZ_{1200}^0
	Ca ₃ P ₂ O ₈	-22,370	-15,865	-12,021	-4,152
	CaF ₂	-31,000	-15,099	(-3,4)	(16,8)
	CaSO ₄	-61,245	-41,050	-23,662	8,475
Al ³⁺	Al ₂ O ₃	13,095	9,978	8,838	(8,5)
	Al ₂ SiO ₅	12,154	9,339	8,105	(7,7)
Fe ³⁺	Fe ₂ O ₃	(-6,78)	-5,874	-4,968	-4,386
Cr ³⁺	Cr ₂ O ₃	-1,947	-0,024	(1,6)	(2,7)
B ³⁺	B ₂ O ₃	-7,170	-6,078	-4,440	-3,300
Si ⁴⁺	SiO ₂	-12,840	-7,544	(-5,0)	(-3,2)
Zr ⁴⁺	ZrSiO ₄	-15,039	-12,755	(-11,0)	(-8,8)
	ZrO ₂	-16,268	-14,532	-13,228	-11,628
Ge ⁴⁺	GeO ₂	-16,240	-8,792	(-5,7)	(-3,4)
C ⁴⁺	CO ₂ (газ)	-17,720	-11,744	(-8,6)	(-5,8)
Te ⁴⁺	TeO ₂	-18,120	-15,464	(-13,9)	(-12,5)
Ti ⁴⁺	TiO ₂	-23,020	-18,636	-16,652	-15,132
Se ⁴⁺	SeO ₂	-32,960	(-30,98)	(-29,8)	(-28,9)
N ⁵⁺	N ₂ O ₅ (газ)	(-11,5)	-29,711	(-44,0)	—
	N ₂ O ₅	(-18,0)	-29,890	-42,060	—
Ta ⁵⁺	Ta ₂ O ₅	(-13,0)	-11,455	-9,775	-7,775
Nb ⁵⁺	Nb ₂ O ₅	-13,770	-12,500	-10,070	-6,820
P ⁵⁺	P ₂ O ₅	-21,300	-22,680	(-24,6)	-27,000
V ⁵⁺	V ₂ O ₅	-29,300	-28,730	(-28,7)	-27,400
Mo ⁶⁺	MoO ₃	(-23,6)	-27,876	-32,100	(-36,8)
S ⁶⁺	SO ₃	(-24,0)	-38,859	-53,043	-66,340
W ⁶⁺	WO ₃	(-25,5)	-30,600	-35,484	(-39,5)
Cr ⁶⁺	CrO ₃	(-30,0)	-34,476	-37,860	(-41,5)
S ²⁻	H ₂ S (газ)	7,178	-5,566	(-12,4)	(-18,6)
F ⁻	HF (газ)	-17,816	-18,661	(-19,4)	(-20,6)
Cl ⁻	HCl (газ)	-20,716	-25,636	(-29,0)	(-32,8)

величин $\Delta Z_{298}^{H_2O}$ из табл. 28 основывается на данных о распределении окислов между минералами и количественных соотношениях минералов, составляющих горные породы. Наиболее точен расчет, базирующийся на количественных минеральных подсчетах при наличии данных о составе породообразующих минералов (номер плагиоклаза, железистость темноцветных минералов и т. д.). При отсутствии таких данных следует учитывать общие соотношения, свойственные различным типам горных пород. При расчете показателей основности дунитов, кимберлитов значения $\Delta Z_T^{H_2O}$ для магния и железа выбираются с учетом их нахождения в составе ортосиликатов и шпинели (Mg_2SiO_4 , $MgAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$). В перидотитах около 0,3 атомов магния связывается в пироксеновой составляющей ($MgSiO_3$, $FeSiO_3$), которая приобретает главную роль при пересчете состава пироксенитов. В пироксенитах кальций рассчитывается на волластонитовую составляющую клинопироксена ($CaSiO_3$). В базальтах и габброидах он распределяется приблизительно в равной мере между пироксеном ($CaSiO_3$) и основным плагиоклазом ($CaAl_2Si_2O_8$). В более кислых породах кальций входит главным образом в состав плагиоклаза. Щелочные металлы в породах, не содержащих фельдшпатоиды, полностью учитываются в составе полевых шпатов ($NaAlSi_3O_8$, $KAlSi_3O_8$). В щелочных пироксенитовых породах (якупирангитах и др.) принимается во внимание жадеит ($NaAlSi_2O_6$). В полевошпат-фельдшпатоидных щелочных породах (тералитах, тефритах, фонолитах, нефелиновых сиенитах и др.) необходимо учитывать распределение щелочных металлов между нефелином ($NaAlSiO_4$), кальсилитом ($KAlSiO_4$), лейцитом ($KAlSi_2O_6$), с одной стороны, и альбитом ($NaAlSi_3O_8$), калиевым полевым шпатом ($KAlSi_3O_8$) — с другой. В бесполевошпатовых породах (ийолитах, уртитах и др.) щелочные металлы полностью входят в состав фельдшпатоидов, а кальций, магний, железо находятся в составе пироксенов ($CaSiO_3$, $MgSiO_3$, $FeSiO_3$). Аналогично этому выбираются значения $\Delta Z_T^{H_2O}$ при вхождении в породы карбонатов ($\Delta Z_T^{CO_2}$), сульфидов ($\Delta Z_T^{H_2S}$), фторидов (ΔZ_T^{HF}). Правильный выбор показателей основности элементов важен, так как величины их значительно варьируют в зависимости от того, к каким минералам они относятся. Расчет величин $\Delta Z_T^{H_2O}$ впервые раскрыл возможности сопоставления в единой шкале кислотно-щелочных свойств минералов и горных пород различного химического состава [87, 89]. Эти величины представляют новую термодинамическую основу рассмотрения серий магматических горных пород, позволяющую полнее отразить связи между магматизмом и рудообразованием.

Таким образом, в этом разделе на основе периодического закона были рассмотрены свойства химических элементов в состоянии изолированных атомов (электросродство), в простейших двухатомных молекулах, в окислах (ангидридах кислот и оснований), сульфидах и в минералах более сложного состава (силикатах, алюмосиликатах, карбонатах, сульфатах и др.). В этой последовательности с переходом от непосредственных энергетических характеристик элементов (электросродства) к химическим свойствам, проявляющимся через посредство их соединений (окислов, гидридов, сульфидов, силикатов, алюмосиликатов и др.) специфика элементов изменяется радикально. Однако соотношения свойств изменяются закономерно в соответствии с положением элементов в общей периодической системе. Так, структура I группы этой системы, определяющая закономерности изменения свойств одновалентных элементов и выявленная по величинам электросродства (см. рис. 2), в главных чертах прослеживается и по кислотно-щелочным свойствам их простых окислов и гидридов (см. рис. 48): максимумы щелочности (минимумы электросродства) отвечают элементам подгрупп (см. табл. 10 и 14) I-s (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) и I-p (Tl, In, Ga), а минимумы — эле-

ментам подгрупп I-s₁ (Cu, Ag, Au) и I-sp (H, F, Cl, Br, I, At). Аналогичное соответствие имеет место во II группе — двухвалентные элементы (см. рис. 3 и 49): максимумы щелочности (минимумы электросродства) приходятся на щелочноземельные элементы — Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra (подгруппа II-s, см. табл. 10 и 14), на Zn, Cd, Hg (II-s₁) и Pb, Sn (II-p), а минимумы — на Cu, Ag (Pd), Au (Pt) и, по-видимому, также на благородные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), хотя данные по свойствам их гидридов отсутствуют. Околоэкстремальное положение (минимальное на рис. 49 и максимальное на рис. 3) занимают двухвалентные элементы — кислород, сера, селен, теллур, полоний, перечисленные в порядке нарастания кислотности их гидридов: H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te, H₂Po. Кислотно-основные свойства трехвалентных элементов также находятся во взаимном соответствии, отражающем периодические закономерности (см. рис. 50), свойственные III группе периодической системы (см. рис. 4). Кислотно-щелочные свойства элементов IV группы (четыревалентные элементы) характеризуются диаграммой на рис. 51, которая в общих чертах аналогична рис. 5. Имеющиеся небольшие расхождения обусловлены недостаточной точностью оценки кислотности окислов элементов высокой валентности по реакциям с участием метастабильных высокозаряженных простых ионов. В общих чертах намечается соответствие кислотно-щелочных характеристик элементов более высоких валентностей, относящихся к V—VIII группам периодической системы (см. рис. 6—9), но данных для детального сопоставления недостаточно.

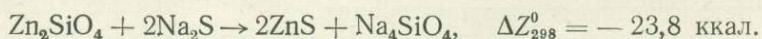
Полученные в этом разделе путем термодинамических расчетов данные по кислотно-щелочным свойствам и взаимному химическому сродству элементов и выявленные периодические закономерности их изменения во многом определяют главные черты сходства и различия элементов переменной валентности, их совместное накопление или рассеяние в процессах петрогенезиса и рудообразования.

Введенные показатели основности окислов позволяют в наиболее общем виде подойти к проблеме оценки возможных форм миграции элементов: при понижении основности понижается устойчивость простых катионных миграционных форм и нарастает тенденция к образованию комплексных форм миграции (кислородных, сульфидных, хлоридных, фторидных и др.). В связи с этим привлекает внимание низкая основность окислов типичных рудогенных металлов даже в их одновалентном (медь, золото и др.) и двухвалентном состоянии (платина, палладий, олово и др.). Очевидно, простые катионные формы переноса металлов существенной роли в процессах рудообразования не играют. Главное значение имеет перенос металлов в виде комплексов с кислородом (MO_m^{n-}), серой (MS_m^{n-}), хлором (MCl_m^{n-}), фтором (MF_m^{n-}). Стабильность подобных миграционных форм возрастает при увеличении щелочности растворов. Поэтому щелочные процессы концентрации рудогенных элементов и их переноса на далекие расстояния должны преобладать над кислотными процессами.

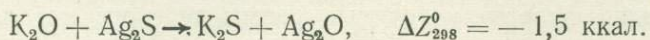
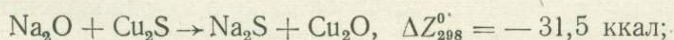
Магматизм и непосредственно связанный с ним (постмагматический) метасоматизм отличаются от рудообразования по наборам элементов, испытывающих в этих процессах концентрацию или рассеяние. В таком геохимическом аспекте элементы подразделяются на петрогенные, или литофильные [28], концентрирующиеся в процессах петрогенезиса, и рудогенные, накапливающиеся при формировании руд.

ПЕТРОГЕННЫЕ И РУДОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

К проблеме разделения химических элементов на петрогенные и рудогенные непосредственное отношение имеет сделанный выше вывод об особом двойственном положении щелочных и щелочноземельных металлов в системе химического сродства элементов к кислороду и сере. Эти металлы, которые принято считать наиболее типичными петрогенными, при недостатке или отсутствии кремнезема проявляют сильные тенденции к накоплению в сульфидных рудах и в сероводородных растворах совместно с такими типичными рудогенными элементами, как медь. Отношение их к сульфидам других металлов характеризуется реакциями типа:



Высоким химическим сродством к кремнезему объясняется то, что основные и щелочные металлы в земной коре связаны исключительно в кислородных соединениях. Однако при отсутствии кремнезема они являются типичными сульфурофильными металлами, вытесняющими из сульфидов многие рудные металлы:



Химическое сродство их к сере относительно сродства к кислороду нарастает по мере усиления щелочных свойств металлов в последовательности: кальций — стронций — барий и литий — натрий — калий — рубидий — цезий. С переходом к глубинным геосферам щелочные металлы должны геохимически вести себя аналогично рудогенным металлам и концентрироваться совместно с ними с вытеснением оксифильных элементов. Однако если для рудогенных элементов отчетлива тенденция к выделению в состоянии свободных металлов, для щелочных металлов самородное состояние исключается (стабильны соединения их с серой, кислородом, водородом). Сульфиды калия и натрия встречаются в метеоритах, медно-никелевых рудах и в щелочных апатитсодержащих породах: джерфишерит $\text{K}_3(\text{Cu}, \text{Na})_3(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mg})_{11}\text{S}_{14}$, рисмувит $\text{K}_3\text{Fe}_9\text{S}_{14}$ и др. Это редкие минералы, возникающие в земной коре в специфических условиях. Образованию простых сульфидов и окислов щелочей препятствует их высокая растворимость. Высокое химическое сродство щелочных металлов к сере относительно кислорода полно реализуется, по-видимому, в глубинных геосферах, бедных окислами кремния и алюминия, в восстановительных условиях при высоком давлении.

В метеоритах не только кальций, но и магний входит в состав сульфидов, образуя в них самостоятельный сульфидный минерал (найнджерит). Примером может служить метеорит Индарх [14], в котором описана ассоциация троилита ($\text{Fe}=61,0\%$, $\text{S}=37,5$, $\text{Mn}=0,11$, $\text{Cr}=1,51$, $\text{Ti}=0,29$, $\text{Zn}=0,10$, сумма=100,51%), найнджерита ($\text{Fe}=27,0\%$, $\text{Mg}=18,3$, $\text{Ca}=1,28$, $\text{S}=43,4$, $\text{Mn}=6,5$, $\text{Cr}=1,66$, сумма=98,13%) и ольдгамита ($\text{Fe}=0,74\%$, $\text{Mg}=1,17$, $\text{Ca}=52,5$, $\text{S}=42,9$, $\text{Mn}=0,22$, $\text{Cr}=0,02$, сумма=97,53%). Из изложенного следует относительность геохимических понятий «рудогенные» и «петрогенные» элементы, разграничение которых на количественной основе определено только при избытке кремнезема. В этих условиях степень петрогенности-рудогенности элемента может быть оценена величиной коэффициента его разделения между горной породой и рудой. Однако при этом возникают два аспекта подобной оценки в соответствии с двумя главными типами рудно-силикатных равновесий: силикат — сульфид и силикат — окисел. Дополнительно могут быть приняты во внимание другие формы обособления рудогенных элементов (фосфатные, карбонатные, сульфатные, металлические и др.), но они играют подчиненную роль.

Степень рудогенности-петрогенности элементов, характеризующаяся равновесиями их сульфидов и силикатов, иллюстрируется данными (табл. 29) для двухвалентных металлов. В их ряду наиболее сильными рудогенными свойствами характеризуются кадмий, свинец. Они противоположны по этому свойству щелочноземельным элементам (бериллию и др.), для которых устанавливаются наиболее сильные тенденции к вхождению в состав силикатов. Остальные элементы (цинк, железо, марганец) характеризуются промежуточными свойствами. Из приведенных данных видно, что цинк обнаруживает более слабую по сравнению со свинцом тенденцию к вхождению в сульфидные минералы относительно силикатов (более слабую халькофильность). Этим обусловлено специфическое поведение цинка в процессах магматической дифференциации — его способность накапливаться в остаточных силикатных жидкостях, что выделяет цинк в ряду других рудогенных элементов. Это свойство цинка уже отмечалось в петрологической литературе [152].

Соотношения свинца и цинка (элементов, близких в рассматриваемом аспекте) изменяются с переходом к сульфидно-алюмосиликатным равновесиям. В этих равновесиях для свинца намечается несколько более высокое относительное сродство к алюмосиликатам по сравнению с цинком, определяя его более высокую литофильность. Это более соответствует эмпирическому материалу. Так, в металлургии данные по рудным элементам, по их распределению между силикатными расплавами (шлаками) и сульфидными расплавами (штейнами) обобщены в так называемом ряду Фурнэ [11, с. 257]: Cu , Ni , Co , Fe , Sn , Zn , Pb , Ag , Sb , As . Все эти металлы, концентрирующиеся в сульфидном расплаве, переходят в равновесный с ним алюмосиликатный расплав в меру их положения в приведенном ряду. По этим данным, отношение свинца к цинку в силикатной породе должно быть несколько выше, чем в заключенной в ней сульфидной руде.

Сульфидно-силикатные равновесия характеризуют наиболее важный аспект рассматриваемой проблемы, в разрешении которой необходимо принимать во внимание также равновесия силикатов и окислов. Распределение элементов между этими фазами также характеризует петрогенно-рудогенное свойство элементов, их тенденции накапливаться в составе окисных руд (магнетитовых, ильменитовых, хромитовых и др.). Как видно из приведенных выше данных по сульфидно-силикатным равновесиям (см. табл. 29), цинк по сравнению с кадмием является более петрогенным элементом. Однако по отношению к окисному оруденению рассчитываются иные соотношения свойств этих элементов (табл. 30):

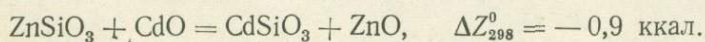


Таблица 29

Равновесия силикатов, сульфидов и окислов двухвалентных металлов

Равновесие	ΔZ_T^0 , ккал		
	298° К	800	1200° К
$2\text{BeSiO}_3 + \text{S}_2 = 2\text{BeS} + 2\text{SiO}_2 + \text{O}_2$	154,967	152,334	150,225
$\text{Be}_2\text{SiO}_4 + \text{S}_2 = 2\text{BeS} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2$	153,783	150,938	148,500
$2\text{BaSiO}_3 + \text{S}_2 = 2\text{BaS} + 2\text{SiO}_2 + \text{O}_2$	109,576	107,000	104,995
$2\text{MgSiO}_3 + \text{S}_2 = 2\text{MgS} + 2\text{SiO}_2 + \text{O}_2$	103,696	100,380	97,368
$2\text{SrSiO}_3 + \text{S}_2 = 2\text{SrS} + 2\text{SiO}_2 + \text{O}_2$	103,444	103,509	103,574
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{S}_2 = 2\text{MgS} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2$	101,492	98,513	96,193
$\text{Ba}_2\text{SiO}_4 + \text{S}_2 = 2\text{BaS} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2$	97,842	95,312	93,296
$2\text{CaSiO}_3 + \text{S}_2 = 2\text{CaS} + 2\text{SiO}_2 + \text{O}_2$	92,164	92,104	94,638
$\text{Sr}_2\text{SiO}_4 + \text{S}_2 = 2\text{SrS} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2$	91,114	89,505	88,219
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{S}_2 = 2\text{CaS} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2$	84,717	82,960	—
$2\text{MnSiO}_3 + \text{S}_2 = 2\text{MnS} + 2\text{SiO}_2 + \text{O}_2$	62,086	60,462	58,664
$\text{Mn}_2\text{SiO}_4 + \text{S}_2 = 2\text{MnS} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2$	61,980	60,169	58,421
$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{S}_2 = 2\text{FeS} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2$	57,442	55,149	52,251
$2\text{FeSiO}_3 + \text{S}_2 = 2\text{FeS} + 2\text{SiO}_2 + \text{O}_2$	56,444	54,190	51,120
$2\text{ZnSiO}_3 + \text{S}_2 = 2\text{ZnS} + 2\text{SiO}_2 + \text{O}_2$	48,442	47,867	47,904
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + \text{S}_2 = 2\text{ZnS} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2$	47,510	44,775	44,978
$\text{Pb}_2\text{SiO}_4 + \text{S}_2 = 2\text{PbS} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2$	28,360	25,064	20,947
$2\text{PbSiO}_3 + \text{S}_2 = 2\text{PbS} + 2\text{SiO}_2 + \text{O}_2$	27,764	25,312	23,357
$2\text{CdSiO}_3 + \text{S}_2 = 2\text{CdS} + 2\text{SiO}_2 + \text{O}_2$	14,950	13,954	13,455
Обменная реакция	ΔZ_T^0 , ккал		
	298° К	800	1200° К
$\text{SrSiO}_3 + \text{MgS} = \text{SrS} + \text{MgSiO}_3$	-0,441	1,565	3,403
$\text{FeSiO}_3 + \text{MnS} = \text{FeS} + \text{MnSiO}_3$	-2,821	-3,436	-3,772
$\text{MgSiO}_3 + \text{BaS} = \text{MgS} + \text{BaSiO}_3$	-2,910	-3,310	-3,814
$\text{Ba}_2\text{SiO}_4 + 2\text{MgS} = 2\text{BaS} + \text{Mg}_2\text{SiO}_4$	-3,650	-3,201	-2,897
$\text{ZnSiO}_3 + \text{FeS} = \text{ZnS} + \text{FeSiO}_3$	-4,001	-3,162	-1,608
$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2\text{MnS} = 2\text{FeS} + \text{Mn}_2\text{SiO}_4$	-4,838	-5,020	-6,170
$\text{CaSiO}_3 + \text{SrS} = \text{CaS} + \text{SrSiO}_3$	-5,625	-5,703	-4,468
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{SrS} = 2\text{CaS} + \text{Sr}_2\text{SiO}_4$	-6,397	-6,545	—
$\text{CdSiO}_3 + \text{PbS} = \text{CdS} + \text{PbSiO}_3$	-6,407	-5,679	-4,951
$\text{Sr}_2\text{SiO}_4 + 2\text{BaS} = 2\text{SrS} + \text{Ba}_2\text{SiO}_4$	-6,728	-5,807	-5,077
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + 2\text{FeS} = 2\text{ZnS} + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$	-9,604	-10,374	-7,273
$\text{PbSiO}_3 + \text{ZnS} = \text{PbS} + \text{ZnSiO}_3$	-10,339	-11,278	-12,273
$\text{MnSiO}_3 + \text{CaS} = \text{MnS} + \text{CaSiO}_3$	-15,039	-15,821	-17,987
$\text{Pb}_2\text{SiO}_4 + 2\text{ZnS} = 2\text{PbS} + \text{Zn}_2\text{SiO}_4$	-19,150	-19,711	-24,331
$\text{BaSiO}_3 + \text{BeS} = \text{BaS} + \text{BeSiO}_3$	-22,726	-22,667	-22,615
$\text{Mn}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CaS} = 2\text{MnS} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$	-22,737	-22,791	—
$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CaS} = 2\text{FeS} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$	-27,575	-27,811	—
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + 2\text{SrS} = 2\text{ZnS} + \text{Sr}_2\text{SiO}_4$	-43,604	-44,730	-43,241
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2\text{BeS} = 2\text{MgS} + \text{Be}_2\text{SiO}_4$	-52,291	-52,425	-52,307
$\text{Pb}_2\text{SiO}_4 + 2\text{BaS} = 2\text{PbS} + \text{Ba}_2\text{SiO}_4$	-69,482	-70,248	-72,349

Таблица 30

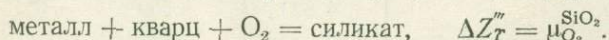
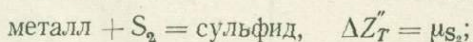
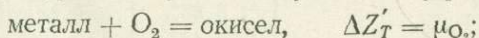
Равновесия силикатов и окислов двухвалентных металлов

Равновесие	ΔZ_T^0 , ккал		
	298° К	600	1200° К
$2\text{SrSiO}_3 = 2\text{SrO} + 2\text{SiO}_2$	62,618	62,260	59,702
$2\text{BaSiO}_3 = 2\text{BaO} + 2\text{SiO}_2$	55,920	56,162	54,734
$\text{Sr}_2\text{SiO}_4 = 2\text{SrO} + \text{SiO}_2$	50,204	49,961	48,611
$\text{Ba}_2\text{SiO}_4 = 2\text{BaO} + \text{SiO}_2$	44,166	44,322	43,554
$2\text{CaSiO}_3 = 2\text{CaO} + 2\text{SiO}_2$	42,530	42,644	42,444
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 = 2\text{CaO} + \text{SiO}_2$	30,672	31,110	39,461
$2\text{MgSiO}_3 = 2\text{MgO} + 2\text{SiO}_2$	17,022	17,140	15,778
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 = 2\text{MgO} + \text{SiO}_2$	15,118	15,052	14,607
$2\text{BeSiO}_3 = 2\text{BeO} + 2\text{SiO}_2$	14,238	14,064	11,554
$2\text{ZnSiO}_3 = 2\text{ZnO} + 2\text{SiO}_2$	12,630	13,014	14,816
$2\text{MnSiO}_3 = 2\text{MnO} + 2\text{SiO}_2$	12,048	12,204	11,982
$\text{Mn}_2\text{SiO}_4 = 2\text{MnO} + \text{SiO}_2$	11,942	12,000	11,789
$\text{Be}_2\text{SiO}_4 = 2\text{BeO} + \text{SiO}_2$	11,646	9,920	6,267
$2\text{CdSiO}_3 = 2\text{CdO} + 2\text{SiO}_2$	10,848	16,622	9,718
$2\text{PbSiO}_3 = 2\text{PbO} + 2\text{SiO}_2$	8,348	8,316	7,472
$\text{Pb}_2\text{SiO}_4 = 2\text{PbO} + \text{SiO}_2$	8,236	8,677	9,605
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 = 2\text{ZnO} + \text{SiO}_2$	7,187	7,144	8,934
$2\text{FeSiO}_3 = 2\text{FeO} + 2\text{SiO}_2$	6,542	2,560	-2,858
$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 = 2\text{FeO} + \text{SiO}_2$	4,820	3,550	-0,153

Обменная реакция	ΔZ_T^0 , ккал		
	298° К	600	1200° К
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + 2\text{SrO} = 2\text{ZnO} + \text{Sr}_2\text{SiO}_4$	43,017	42,817	39,677
$\text{Ba}_2\text{SiO}_4 + 2\text{MgO} = 2\text{BaO} + \text{Mg}_2\text{SiO}_4$	29,048	29,270	28,947
$\text{SrSiO}_3 + \text{MgO} = \text{SrO} + \text{MgSiO}_3$	22,648	22,560	22,032
$\text{BaSiO}_3 + \text{BeO} = \text{BaO} + \text{BeSiO}_3$	20,841	21,049	21,590
$\text{Sr}_2\text{SiO}_4 + 2\text{BaO} = 2\text{SrO} + \text{Ba}_2\text{SiO}_4$	6,038	5,639	5,057
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2\text{BeO} = 2\text{MgO} + \text{Be}_2\text{SiO}_4$	3,472	5,132	8,340
$\text{ZnSiO}_3 + \text{FeO} = \text{ZnO} + \text{FeSiO}_3$	3,044	5,227	8,837
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + 2\text{FeO} = 2\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$	2,367	3,594	9,087
$\text{CdSiO}_3 + \text{PbO} = \text{CdO} + \text{PbSiO}_3$	1,250	4,153	1,123
$\text{Pb}_2\text{SiO}_4 + 2\text{ZnO} = 2\text{PbO} + \text{Zn}_2\text{SiO}_4$	1,049	1,533	0,671
$\text{PbSiO}_3 + \text{ZnO} = \text{PbO} + \text{ZnSiO}_3$	-2,141	-2,349	-3,672
$\text{FeSiO}_3 + \text{MnO} = \text{FeO} + \text{MnSiO}_3$	-2,753	-4,822	-7,445
$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2\text{MnO} = 2\text{FeO} + \text{Mn}_2\text{SiO}_4$	-7,122	-8,450	-11,942
$\text{CaSiO}_3 + \text{SrO} = \text{CaO} + \text{SrSiO}_3$	-10,044	-9,808	-8,701
$\text{MnSiO}_3 + \text{CaO} = \text{MnO} + \text{CaSiO}_3$	-15,241	-15,220	-15,206
$\text{Mn}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CaO} = 2\text{MnO} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$	-18,730	-19,110	-27,672
$\text{MgSiO}_3 + \text{BaO} = \text{MgO} + \text{BaSiO}_3$	-19,299	-19,511	-19,476
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{SrO} = 2\text{CaO} + \text{Sr}_2\text{SiO}_4$	-19,532	-18,851	-9,150
$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CaO} = 2\text{FeO} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$	-25,852	-27,560	-39,614
$\text{Pb}_2\text{SiO}_4 + 2\text{BaO} = 2\text{PbO} + \text{Ba}_2\text{SiO}_4$	-35,930	-35,645	-33,949

По этим данным, в равновесиях силикат — окисел кадмий относительно цинка должен концентрироваться преимущественно в силикатах (проявлять более петрогенные свойства). Это хорошо согласуется с петрологическими данными о распределении рассматриваемых элементов между минералами горных пород, например в Скаергаардском интрузиве в Гренландии [152], в котором устанавливаются такие соотношения этих элементов в минералах: плагиоклаз $[(\text{Cd}/\text{Zn}) \cdot 10^5 = 725]$ — пироксен (319) — оливин (119) — ильменит (72) — титаномагнетит (39). Цинк явно ведет себя как более рудогенный элемент, в большей мере концентрируясь в железо-титановых окисных рудах по сравнению с кадмием, проявляющим сильную тенденцию рассеиваться в минералах горных пород (особенно в плагиоклазе). По индифферентности окисла к силикатным структурам первое место в рассматриваемом ряду двухвалентных металлов занимает железо, которое обычно накапливается в рудах в форме окислов (магнетита, гематита). Затем следуют цинк, свинец, кадмий, марганец, бериллий и магний. Все перечисленные элементы встречаются в рудах и в горных породах в форме окислов. Этим они отличаются от элементов, следующих далее по ряду химического сродства (Ca, Ba, Sr), для которых окисное состояние в природных образованиях не отмечается.

Учитывая сродство химических элементов к кислороду, сере и силикатным структурам, получаем такую систему реакций:



Распределение металла между силикатной, окисной и сульфидной фазами определяется разностью указанных величин — относительным химическим сродством: $\mu_{\text{O}_2} - \mu_{\text{S}_2}$ (окисел — сульфид), $\mu_{\text{O}_2}^{\text{SiO}_2} - \mu_{\text{S}_2}$ (силикат — сульфид), $\mu_{\text{O}_2} - \mu_{\text{O}_2}^{\text{SiO}_2}$ (окисел — силикат). По этим величинам относительного химического сродства составлена диаграмма (рис. 55), на которой выделяются группы I-1 и II-1 — металлы, индифферентные по отношению к силикатам, кислороду и сере с высокой тенденцией выделяться в металлическом (самородном) состоянии (золото, серебро, ртуть, платиноиды); группы III-1 и III-2 — сульфурофильные металлы, связанные в основном в форме сульфидов (медь, молибден, свинец, никель, кобальт и др.); группы IV-1, IV-2, V-2 — оксифильные металлы, выделяющиеся в основном в кислородных соединениях (хром, фосфор, углерод и др.); группы IV-3 и V-3 — окси-силикатофильные, которые дают преимущественно силикаты, хотя встречаются и в форме окислов (цирконий, гафний, скандий, бериллий и др.); III-3, III-4, II-4, II-5, I-5 — силикатофильные металлы, образующие исключительно силикаты при наличии кремнезема (кальций, натрий, калий и др.). Индифферентные металлы расположены на диаграмме в начале координат и формируют ряд от золота к меди, в котором последовательно нарастает их химическая активность — тенденция к сульфидообразованию. Эта тенденция достигает максимума у металлов, близких по положению на диаграмме к меди (халькофильные металлы [161, 162]), и затем начинает снижаться, постепенно вытесняясь тенденцией к возникновению окислов. Тем самым намечается переход к группе оксифильных металлов, таких как вольфрам, четырехвалентное олово, хром и др. Относительная индифферентность к сере проявляется уже у цинка, никеля, железа, галлия, занимающих краевое положение в ряду сульфурофильных металлов. В пределах группы III-2 по мере нарастания сродства металлов к силикатам отчетливо прослеживается изменение их парагенетических ассоциаций в направлении усиления связей с породообразую-

щими силикатами. Это различие особенно контрастно проявляется при сопоставлении меди и цинка. Медь — наиболее яркий сульфурофильный элемент — всегда очень тесно связана с сульфидами, практически не входя в состав породообразующих силикатов, тогда как цинк нередко довольно индифферентен по отношению к сере и значительно рассеивается в составе окисных минералов (шпинелей) или силикатов, например в Скаергаардской интрузии цинк прогрессивно накапливается в остаточных жидкостях и обнаруживает более значительную оксифильность [152]. В метаморфических породах ярко выраженным концентратором цинка является ставролит. По экспериментальным данным [172], в равновесии сульфидного и силикатного расплавов (система FeS—FeO—SiO_2) металлы распределяются в следующем порядке (в скобках приведены коэффициенты разделения): Ni (150), Cu (50) Co (7), Fe (1,2), Zn (0,5). Никель и медь проявляют наиболее сильную тенденцию к накоплению в сульфидной фазе, тогда как цинк концентрируется в силикатной фазе. Приведенные соотношения несколько изменяются с переходом к более магнезиальным силикатным расплавам, по отношению к которым никель проявляет более высокое химическое сродство, так что возникают соотношения металлов, характеризуемые рядом Фурнэ (Cu—Ni—Co—Fe—Zn). Это хорошо согласуется с данными о геохимическом поведении металлов в процессах развития основных и ультраосновных магм [104]. При отсутствии серы никель и кобальт значительно рассеиваются в силикатах (в оливине и пироксене) и титаномагнетите, находясь в парагенезисе с железом, магнием, титаном.

Металлы, относящиеся к группам IV-2 и IV-3, индифферентны к сере, образуя в основном окислы и в меньшей мере силикаты. Типичными представителями этих групп являются редкие земли. Согласно расчетам, отображенным на рис. 55, тенденция редких земель в трехвалентном состоянии (лантаноидов) входить в состав силикатов нарастает в ряду иттербий — гольмий — неодим — церий — лантан. Это в общем соответствует распределению элементов между минералами, как можно судить по данным Д. А. Минеева, по которым редкие земли разделяются на силикатофильные (лантан, церий, гадолиний, неодим), фосфатофильные (лютеций, гольмий и др.) и танталофильные (самарий, европий, празеодим). Церием и лантаном намечается переход к силикатофильным элементам (см. рис. 55, I-5, II-5, II-4, III-3, III-4) с сильными энергетическими эффектами перехода из окисного или сульфидного состояния в силикатную форму: окисел + кремнезем → силикат. В восстановительной обстановке усиливаются литофильные свойства европия, который в связи со своим положением во II группе периодической системы (см. табл. 2) относительно легко восстанавливается до двухвалентного состояния и сближается по свойствам с щелочноземельными элементами — стронцием и барием (см. рис. 49). Это относится также к самарию, но в меньшей мере.

Диаграмма на рис. 55 может использоваться для суждения о разделении металлов при взаимодействии силикатных расплавов и водно-сероводородных флюидов при различном соотношении в них $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{S}$. Элементы групп I-1, II-1 должны особенно легко экстрагироваться от силикатных расплавов сероводородными растворами, тогда как при взаимодействии расплавов с чисто водными флюидами они могут в значительной мере рассеиваться в изверженных горных породах. Противоположные тенденции должны прослеживаться в отношении элементов групп V-2 и V-3.

Рассматриваемая проблема усложняется еще тем, что в природные флюиды помимо воды и сероводорода входят многие другие компоненты, в числе которых особенно важную роль играют хлор и фтор.

Диаграмма дает возможность систематики металлов по их общей тенденции входить в состав горных пород или выделяться в составе

руд в самородном состоянии, сульфидном или окисном. Тенденция к концентрации в рудах нарастает по мере понижения химического сродства металлов к кислороду в силикатных структурах. Диаграмма подчеркивает принципиальное различие петрогенных и рудогенных металлов. В группе петрогенных элементов ослабление химических связей в соединениях сопровождается усилением индифферентности металлов к сере (ряд кальций — бор), благодаря чему силикатная минерализация этих элементов остается стабильной в средне- и низкотемпературные стадии процессов глубинного минералообразования. Из промышленно-важных металлов в этой группе находятся бериллий и элементы типа лантана, накопление которых связывается с «петрогенетическими» процессами (боросиликатная минерализация с бериллием и др.). К этому направлению из рудогенных металлов ближе всего примыкают четырехвалентные олово и вольфрам, отличающиеся относительно низким химическим сродством к сере и высоким — к кислороду. В группе рудогенных металлов прослеживается противоположная тенденция возрастания химического сродства к сере относительно кислорода по мере общего ослабления химических связей, что наглядно выражено на диаграмме в ряду металлов марганец — золото. В этом направлении последовательно сокращаются возможности металлов рассеиваться в силикатах (возрастает их «обособленность» от силикатов в форме сульфидов или в металлическом состоянии). В группе рудогенных металлов тенденция рассеиваться в силикатах проявляется у марганца и железа. Железо в специфических восстановительных условиях может накапливаться в горных породах в составе силикатов.

Таким образом, рудогенные элементы характеризуются индифферентностью к силикатным структурам, что определяет устойчивость их окислов и сульфидов в ассоциации с кварцем. Этот вывод относится и к силикатным расплавам, в которых, согласно металлургическим данным, рудогенные элементы растворяются в ничтожных количествах, достаточно полно разделяясь между шлаком и штейном [11]. Следовательно, силикатные расплавы сами по себе не являются благоприятной средой для концентрации рудогенных металлов. Возникает вопрос, какова же природа связей между магматизмом и рудообразованием, которые прослеживаются эмпирически и используются при поисках месторождений полезных ископаемых с давних времен. Магмы в отличие от горных пород, образующихся при их кристаллизации, сильно обогащены летучими компонентами и развиваются в результате сложных процессов флюидно-магматического взаимодействия. Поэтому рассмотренные выше силикатные равновесия, определяющие распределение химических элементов между горными породами и рудами, не характеризуют химическое сродство магм к рудогенным элементам. С этим связана специфика рудности магматических комплексов различного типа. Геохимически прямая связь между содержаниями в магматических породах флюидных компонентов и рудогенных металлов устанавливается достаточно определенно. Так, прослеживается прямая зависимость между содержаниями бериллия и фтора в эффузивных породах Исландии [24]. Повышенная фтороносность характерна для гранитоидов, с которыми связаны месторождения бериллия, олова, вольфрама и многих других металлов. Хлоридная специфика типична для гранитоидов, с которыми связаны месторождения золота, меди, железа. Анализ флюидного режима, сопровождающего магматизм, является ключом к пониманию металлогенической специфики магматических комплексов.

Флюиды в глубинных зонах имеют первоначально более восстановленный характер и при подъеме в верхние горизонты окисляются с выделением тепла, которое вносит существенный вклад в энергетику развития магматизма и метаморфизма [90]. Флюиды образуют восходящие потоки, поднимаясь из более глубинных (более высокотемпературных)

зон, и оказывают сильное химическое воздействие на породы, способствующие их плавлению. Этот эффект флюидного воздействия как фактора, способствующего плавлению пород и минералов, выявился в результате экспериментальных исследований многих авторов, начиная с опытов Р. У. Горансона по плавлению альбита под давлением водяного пара [183]. Давление H_2O снижает температуру плавления пород и минералов на несколько сот градусов. Этот эффект обусловлен высокой растворимостью H_2O в силикатных расплавах. Другие компоненты флюидов или оказывают более эффективное воздействие на плавление (растворимость их в расплавах выше растворимости H_2O), или действуют менее эффективно (растворимость их в расплавах ниже растворимости воды). Такое разделение компонентов определяется составом силикатных расплавов, при изменении основности (щелочности) которых соотношения растворимости в них летучих компонентов существенно изменяются (рис. 56, 57).

С ростом основности (щелочности) пород влияние на их плавление кислотных газов усиливается, а основных — ослабевает. Так, на рис. 56 и 57 с ростом основности (щелочности) пород (с понижением их кремнекислотности) усиливается эффект понижения температуры плавления при добавлении к H_2O таких кислотных компонентов, как HF , P_2O_5 , SO_3 , HCl . Аналогично должны вести себя угольная, борная, хромовая кислоты. С другой стороны, роль NH_3 и аналогичных компонентов с основными свойствами при понижении кремнекислотности пород уменьшается. Вода по отношению к силикатным расплавам также проявляет основные свойства [170], и при постоянстве давления водяного пара с понижением кремнекислотности пород температура их плавления возрастает. Вода может рассматриваться в одном ряду со щелочными металлами ($K_2O-Na_2O-Li_2O-H_2O$) и основными летучими компонентами (NH_3 и др.), сильно влияя на кислый магматизм, развивающийся в земной коре, и проявляя значительно большую индифферентность по отношению к ультраосновным и щелочным магмам, которые генерируются в мантийных условиях. В этих условиях ультраосновной среды главную роль должны играть компоненты флюидов — водород, хлор, фтор, фосфорная и хромовая кислоты, а также угольная кислота и ее восстановленный эквивалент H_2CO_2 (муравьиная кислота), устойчивый при высоких давлениях ($H_2O+CO \rightarrow H_2CO_2$), а также хлорангидриды ($COCl_2$) и фторангидриды (COF_2), характеризующиеся плотной структурой.

Эффективность флюидного воздействия на кислые магмы нарастает, как следует из рис. 53, в последовательности понижения кислотности флюидных компонентов: $HCl-SO_3-P_2O_5-HF-Li_2O$. В этой же последовательности увеличивается растворимость их в кислых магмах, так что они все труднее отделяются от кислых расплавов, проявляя отчетливую тенденцию к накоплению в ходе магматической эволюции. Поэтому хлоридный профиль гранитоидного магматизма ранних этапов развития орогенических тектоно-магматических циклов обычно сменяется фторидным профилем, соответственно изменяются ассоциации рудогенных элементов (парагенезисы рудных металлов [80]), сопровождающих гранитоидный магматизм.

Металлы образуют комплексы обычно с такими элементами, к которым они проявляют наиболее сильное химическое сродство. Выделяются большая группа металлов с преимущественной тенденцией к образованию хлоридных комплексов: $Cu(I)$, $Ag(I)$, $Au(I)$, $Tl(I)$, $Hg(I)$, Pd , $Pt(II)$, Cd , $Hg(II)$, $Tl(III)$, $Pt(IV)$; металлы с промежуточными свойствами: $Sn(II)$, $Cu(II)$, Ni , Pb , $Rh(III)$, $Ir(III)$, $Sb(III)$, Bi ; металлы с высокой тенденцией к вхождению в комплексы с фтором: La , Ce , Be , Mg , $Mn(II)$, Al , Sc , $Fe(III)$, $As(III)$, Ga , Cr , In , $Ti(IV)$, Zr , Th , Ge , $Sn(IV)$, Nb , Ta , $U(VI)$, $V(V)$.

Стабильность комплексных миграционных форм металлов зависит также от общего взаимодействия компонентов в растворе, особенности которого можно оценить, исходя из данных о химическом сродстве элементов. Миграционные комплексы металлов с кислородом, серой, хлором, фтором должны разрушаться при добавлении в раствор других металлов, обладающих высоким химическим сродством к перечисленным элементам. Например, добавление в раствор калия должно ограничивать миграционные возможности золота в комплексах с хлором и стимулировать его восстановление до металлического состояния в результате реакций такого типа: $\text{HAuCl}_4 + 4\text{K}(\text{OH}) = \text{Au} + 4\text{KCl} + 2,5\text{H}_2\text{O} + 0,75\text{O}_2$.

Рис. 56. Диаграмма, характеризующая влияние летучих компонентов на температуру начала плавления пород различной кремнекислотности. Точки, полученные путем экстраполяции экспериментальных данных по плавлению гранита ($\text{SiO}_2=76\%$), базальта ($\text{SiO}_2=52\%$), альбита ($\text{SiO}_2=68\%$) и нефелина ($\text{SiO}_2=42\%$), относятся к давлению водных флюидов ($P_{\text{фл}} = 2,75$ кбар) с содержанием 15 вес. % второго летучего компонента ($\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$, $\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$ и т. д.)

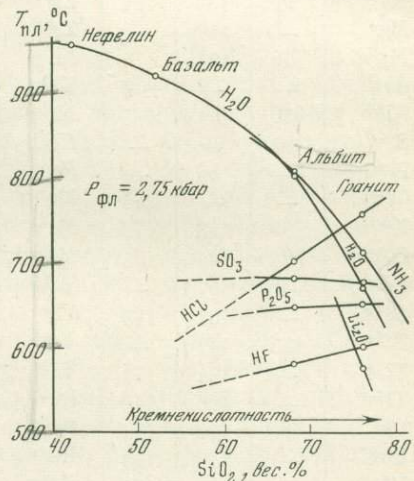
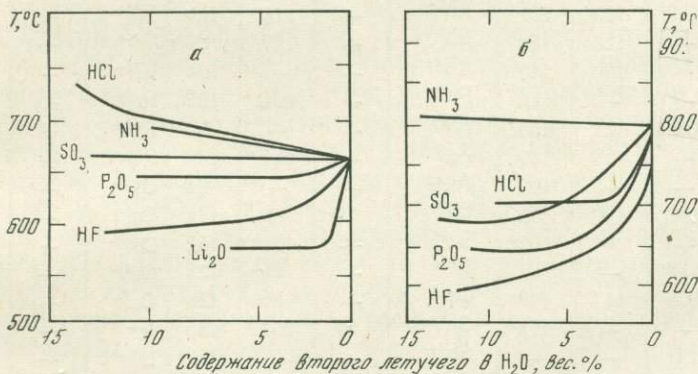
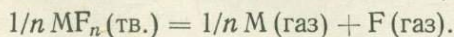
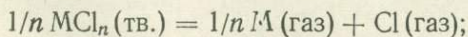
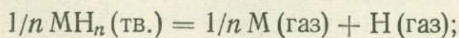


Рис. 57. Влияние компонентного состава флюидов на температуру плавления гранита (а) и альбита (б) под давлением 2,75 кбар [194]



Химическое сродство элементов к водороду, хлору и фтору характеризуется данными, приведенными в табл. 31. Это энтальпийные эффекты (ΔH_{298}^0) реакций следующего типа:



Чем выше величина ΔH_{298}^0 этих реакций, тем сильнее они смещены влево, что прямо коррелируется с низкотемпературным химическим сродством химических элементов (M, газ) к водороду, хлору, фтору. Соотношение химического сродства элементов к фтору и хлору характеризуется диаграммой (см. рис. 59), на которой римскими цифрами выделяются

Таблица 31

Энтальпии (ΔH_{298}^0 , ккал) реакций, определяющих химическое сродство элементов к водороду (H), хлору (Cl) и фтору (F) $1/n (MH_n, MCl_n, MF_n)_{(тв.)} = 1/n M_{(газ)} + (H, Cl, F)_{(газ)}$

Элемент	H	Cl	F	Элемент	H	Cl	F	Элемент	H	Cl	F
Li ⁺	112	165	203	Y ³⁺	—	148	190	Nd ²⁺	113	149	—
Be ²⁺	76	127	178	Zr ⁺	—	219	—	Nd ³⁺	—	137	181
B ³⁺	—	108	153	Zr ²⁺	145	168	207	Sm ³⁺	—	127	170
Na ⁺	92	153	181	Zr ³⁺	—	133	188	Eu ²⁺	—	159	—
Mg ⁺	—	118	—	Zr ⁴⁺	—	124	169	Eu ³⁺	—	123	—
Mg ²⁺	79	124	170	Nb ²⁺	—	164	—	Gd ²⁺	123	135	—
Al ⁺	—	—	200	Nb ³⁺	—	133	—	Gd ³⁺	—	141	—
Al ³⁺	79	111	165	Nb ⁴⁺	—	114	—	Tb ²⁺	—	131	—
Si ⁴⁺	83	—	—	Nb ⁵⁺	—	102	140	Dy ²⁺	—	138	—
P ⁵⁺	—	66	—	Mo ²⁺	—	137	—	Dy ³⁺	—	130	—
Cl ³⁺	—	—	44	Mo ³⁺	—	109	—	Ho ²⁺	—	137	—
K ⁺	89	155	176	Mo ⁴⁺	—	94	120	Er ²⁺	—	137	—
Ca ²⁺	94	144	185	Mo ⁵⁺	—	84	115	Er ³⁺	—	127	—
Sc ²⁺	—	147	—	Tc ³⁺	—	98	128	Lu ²⁺	122	—	—
Sc ³⁺	—	131	173	Tc ⁴⁺	—	—	115	Hf ²⁺	—	167	202
Ti ²⁺	125	147	—	Tc ⁵⁺	—	72	100	Hf ³⁺	—	151	184
Ti ³⁺	—	124	171	Tc ⁶⁺	—	—	91	Hf ⁴⁺	—	129	171
Ti ⁴⁺	—	106	146	Ru ²⁺	—	125	—	Ta ²⁺	—	169	203
V ²⁺	—	146	180	Ru ³⁺	—	97	127	Ta ³⁺	—	136	168
V ³⁺	—	116	150	Ru ⁴⁺	—	—	112	Ta ⁴⁺	—	118	—
V ⁴⁺	—	97	134	Ru ⁵⁺	—	—	108	Ta ⁵⁺	—	108	147
V ⁵⁺	—	87	110	Rh ⁺	—	182	—	W ²⁺	—	159	—
Cr ⁺	149	125	167	Rh ²⁺	—	115	144	W ⁴⁺	—	106	131
Cr ²⁺	—	123	159	Rh ³⁺	—	97	121	W ⁵⁺	—	94	128
Cr ³⁺	—	106	143	Rh ⁴⁺	—	—	108	W ⁶⁺	—	86	—
Cr ⁴⁺	—	—	115	Pd ²⁺	—	104	129	Re ³⁺	—	113	128
Mn ²⁺	100	121	155	Pd ³⁺	—	—	96	Re ⁴⁺	—	90	114
Mn ³⁺	—	89	127	Ag ⁺	—	127	136	Re ⁵⁺	—	83	101
Mn ⁴⁺	—	—	102	Ag ²⁺	—	—	96	Os ²⁺	—	139	163
Fe ²⁺	102	120	148	Cd ²⁺	79	89	116	Os ³⁺	—	107	132
Fe ³⁺	—	94	132	In ⁺	—	126	142	Os ⁴⁺	—	91	116
Co ⁺	159	—	—	In ²⁺	—	99	125	Os ⁶⁺	—	—	88
Co ²⁺	108	117	149	In ³⁺	—	89	120	Os ⁸⁺	—	—	80
Co ³⁺	—	—	115	Sn ²⁺	97	105	135	Ir ⁺	—	202	—
Ni ⁺	157	—	—	Sn ⁴⁺	—	—	102	Ir ²⁺	—	125	143
Ni ²⁺	107	117	149	Sb ³⁺	—	81	113	Ir ³⁺	—	99	119
Cu ⁺	121	138	156	Te ²⁺	—	79	—	Ir ⁴⁺	—	83	111
Cu ²⁺	93	93	121	Te ⁴⁺	—	60	82	Ir ⁵⁺	—	—	91
Zn ²⁺	102	94	126	I ⁺	—	63	—	Ir ⁶⁺	—	—	69
Ga ²⁺	—	98	128	Cs ⁺	83	151	164	Pt ⁺	—	168	—
Ga ³⁺	—	90	124	Ba ²⁺	94	151	182	Pt ²⁺	—	109	127
Ge ²⁺	—	119	149	La ²⁺	127	144	—	Pt ³⁺	—	87	109
Ge ⁴⁺	—	94	—	La ³⁺	—	148	191	Pt ⁴⁺	—	78	100
As ³⁺	—	84	—	Ce ²⁺	117	143	—	Au ⁺	—	125	124
As ⁵⁺	—	86	—	Ce ³⁺	—	145	188	Au ²⁺	—	82	90
Se ³⁺	—	—	193	Ce ⁴⁺	—	—	153	Au ³⁺	—	67	81
Se ⁴⁺	—	53	—	Pr ²⁺	119	151	—	Hg ⁺	—	75	80
Rb ⁺	85	154	172	Pr ³⁺	—	142	181	Hg ²⁺	95	64	76
Sr ²⁺	93	148	183	Pr ⁴⁺	—	—	160	Tl ⁺	103	121	140

Таблица 31 (окончание)

Элемент	H	Cl	F	Элемент	H	Cl	F	Элемент	H	Cl	F
Tl ³⁺	—	68	79	Po ⁴⁺	—	58	—	Pa ⁴⁺	—	—	167
Pb ²⁺	80	95	123	Fr ⁺	—	140	161	Pa ⁵⁺	—	—	148
Pb ⁴⁺	49	—	87	Ra ²⁺	89	154	182	U ²⁺	—	(178)	—
Bi ⁺	—	109	133	Ac ³⁺	—	142	182	U ³⁺	100	139	173
Bi ²⁺	—	—	114	Th ³⁺	—	138	183	U ⁴⁺	—	121	163
Bi ³⁺	—	76	107	Th ⁴⁺	97	134	174	U ⁵⁺	—	105	141
Bi ⁴⁺	—	—	103	Pa ³⁺	—	—	190	U ⁶⁺	—	93	125
Po ²⁺	—	71	—								

группы элементов I—IV, отражающие обычную смену их парагенезисов в ходе магматической эволюции. Эти группы элементов в общем соответствуют группам, выделенным выше по сродству к сере относительно кислорода, подчеркивая аналогию сродства элементов к сере и хлору, с одной стороны, и к кислороду и фтору — с другой, которая уже отмечалась выше (см. рис. 39). Однако имеются и различия. Так, у одновалентной меди прослеживается сильная тенденция к образованию миграционных комплексов с хлором, определяющая накопление меди в хлоридных растворах в восстановительных условиях. Однако в более окислительной обстановке при возрастании валентности меди $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ сродство ее к хлору относительно фтора заметно ослабевает, и становится возможным вхождение меди в комплексные соединения, содержащие фтор. Этим может объясняться «скользящее» положение меди, входящей во многие разнообразные ассоциации рудогенных химических элементов.

Олово в двухвалентном состоянии обладает высоким относительным сродством к хлору и сере (типично его вхождение в сульфидную ассоциацию совместно с Cu, Pb, Zn, Fe), а в четырехвалентном состоянии проявляет более сильную тенденцию к образованию комплексных соединений с фтором и кислородом и соответственно к вхождению в парагенезис с W, Be, Ta, Nb, Bi, Mo в пегматитах и кварц-касситеритовых рудах.

Повышение валентности элементов в общем ослабляет их геохимические связи с серой и хлором и соответственно усиливает сродство к кислороду и фтору ($\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и др.).

Интерес представляет также химическое сродство металлов к водороду, которое в табл. 31 оценивается по энтальпийным эффектам разложения твердых гидридов. На диаграммах (рис. 58, 59) эта характеристика элементов рассматривается относительно, в сопоставлении ее с величинами химического сродства к фтору и хлору. По относительному сродству намечаются группы элементов, которые необходимо учитывать при геохимических построениях. Ртуть и хром отличаются особенно высоким относительным сродством к водороду (I), затем следуют медь, никель и родственные им элементы (II), уран и торий (III), щелочные и щелочноземельные металлы (IV), проявляющие особенно высокое сродство к галогенам.

Приведенные данные (см. рис. 57—59) вскрывают закономерные взаимоотношения химического сродства элементов. В схеме намечаются определенные черты сходства и различия флюидных компонентов по их воздействию на парагенезисы рудогенных металлов. В отношении химического сродства выделяются группы: хлоротипных (водород, сера, хлор) и фторотипных компонентов (кислород, фтор). На основе хлоротипных элементов формируются гидросульфидные, хлоридные, водородные, углеводородные миграционные комплексы металлов, тогда как

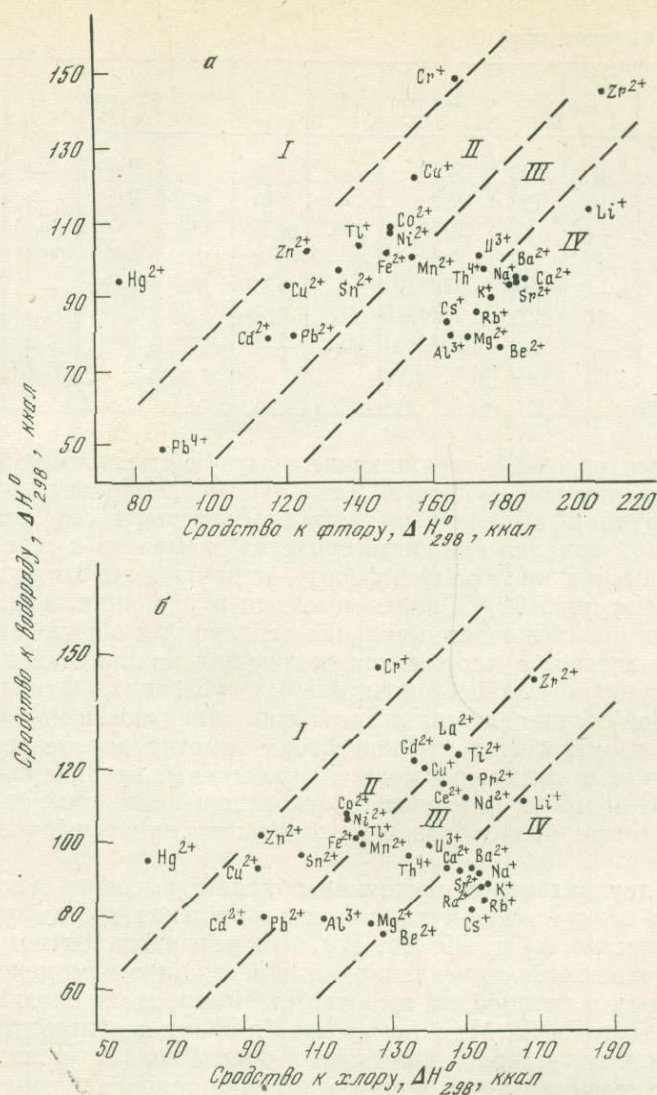


Рис. 58. Химическое сродство элементов к водороду и фтору (а) и к водороду и хлору (б)

флюидные фторотипные компоненты участвуют в образовании фторидных и разнообразных кислородных миграционных комплексов — карбонатных, боратных, сульфатных, фосфатных и др. Взаимные замещения флюидных компонентов в пределах каждой группы вызывают изменения парагенетических соотношений рудогенных элементов, менее радикальные по сравнению с эффектами, связанными с переходом от одной группы к другой. Поэтому возможно обобщенное рассмотрение парагенетических соотношений элементов на основе диаграммы химического сродства элементов к хлоротипным флюидным компонентам относительно фторотипных. Что касается такого обобщенного относительного химического сродства, намечаются парагенетические группы химических элементов, обозначенных на диаграмме (рис. 60) римскими цифрами в последовательности нарастания сродства к фтору и кислороду относительно хлора и серы.

Группа I охватывает такие ассоциации, как хром, никель, платина (осмий и иридий), которые типичны для гипербазитов, а также железо,

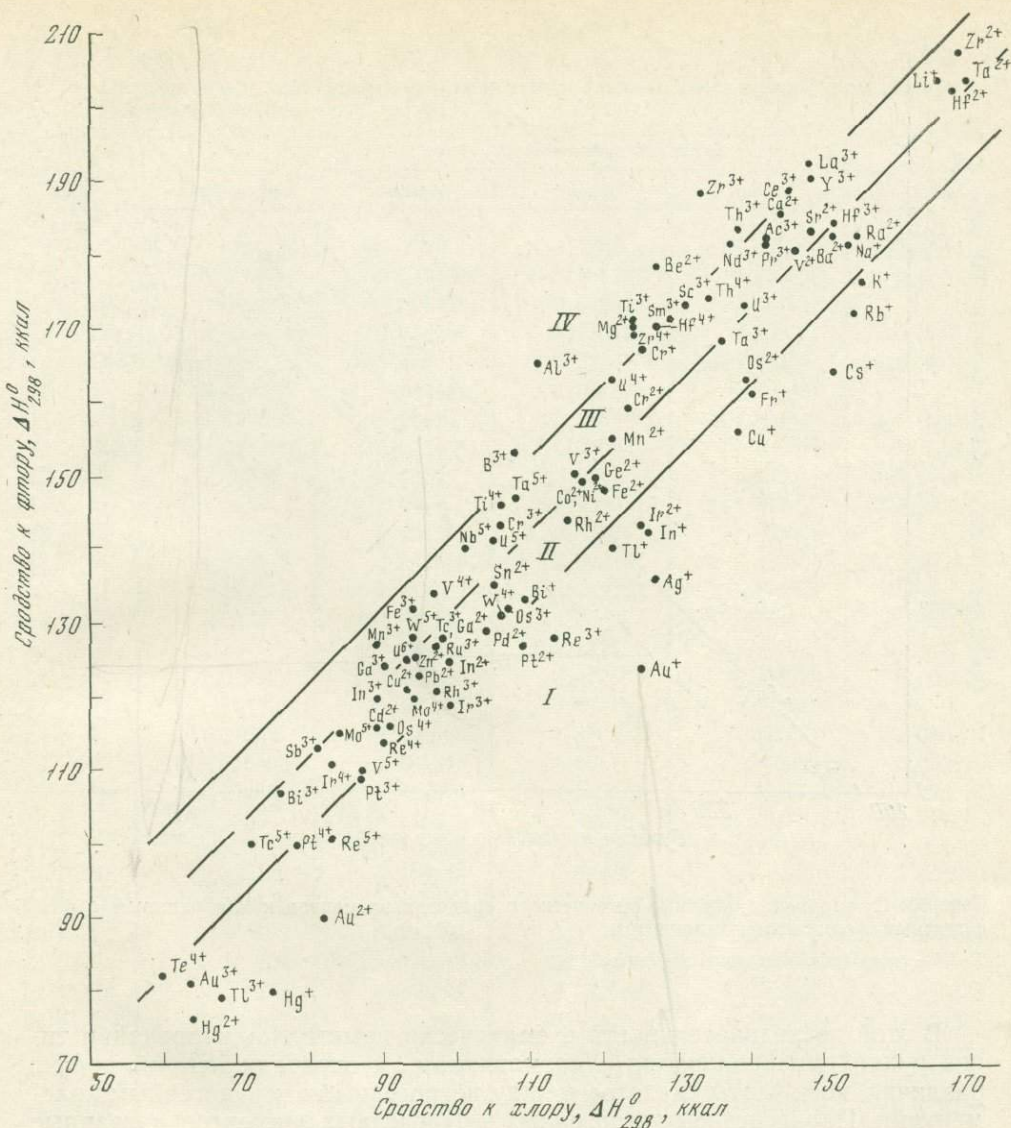


Рис. 59. Химическое средство элементов к хлору и фтору

I—IV — геохимические группы относительного средства

титан, ванадий, концентрирующиеся в габброидах. К ним непосредственно примыкают сульфидные ассоциации в базит-гипербазитовых комплексах (Cu, Ni, Pt, Pd) и в колчеданных рудах (Fe, Cu, Au, Hg).

Переход к группе II позволяет охватить ассоциации рудогенных элементов, связанные с развитием кислого магматизма: колчеданно-полиметаллические (Cu, Zn, Pb, Ag), сульфидно-оловянных руд (Sn, Pb, Cu, Zn, As, Fe, В), кварц-касситеритовых руд (Sn, W, Mo, Bi, Be, В, Ta, Nb), цирконовых пегматитов (Zr, Hf, Th) и др.

К группе III относятся элементы, концентрация которых сопрягается со щелочным уклоном в магматизме в условиях жестких консолидированных структур земной коры (субплатформенных и платформенных). Имеется в виду образование щелочных комплексов, нередко кольцевого строения, монацитовых пегматитов (Ce, Th), пирохлоровых пегматитов (Nb, Ta, Ti, Ce, Sn, Be), карбонатитов (Ti, Fe, Zr, Nb, Ta), апатитовых руд (P, Fe, Ti, TR и др.).

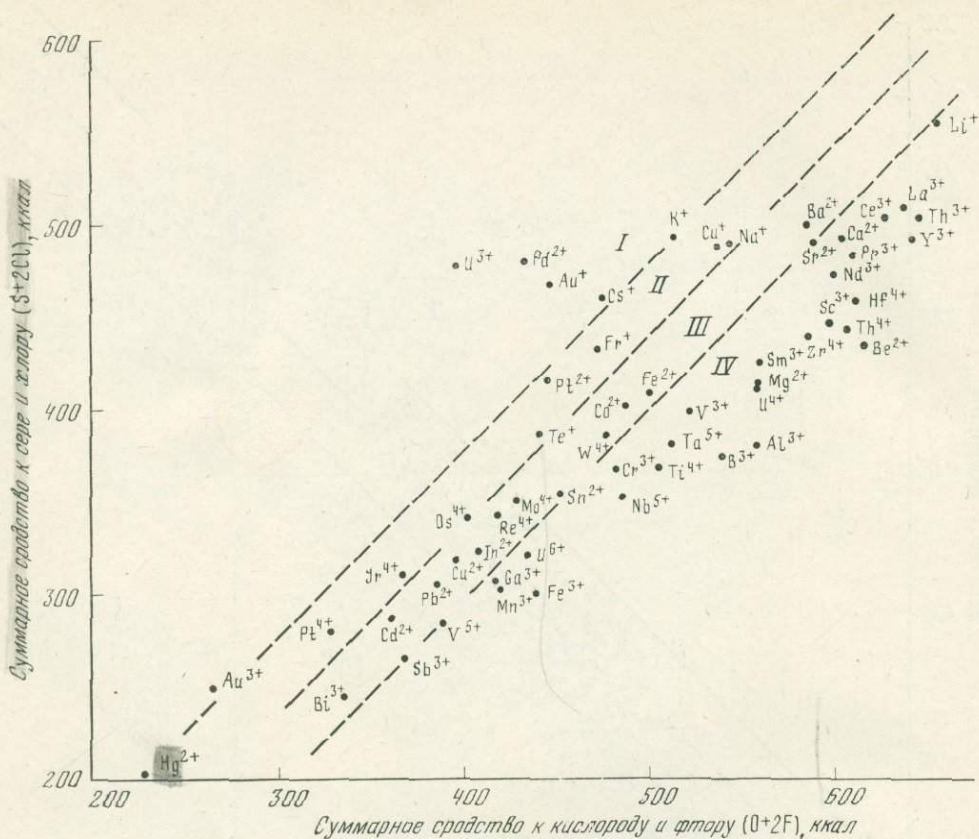


Рис. 60. Суммарная диаграмма химического сродства элементов к хлоритиным и фторитным флюидным компонентам
I—IV — геохимические группы элементов

В этой последовательности схематически намечались корреляции типов рудной минерализации с магматизмом и определились не только различия, но и черты сходства между петрогенными и рудогенными элементами. Парагенезисы петрогенных и рудогенных элементов, связанные со спецификой флюидного режима магматизма, выявляются уже при самом общем подходе к магматическим горным породам, например при сопоставлении средних составов их главных типов (ультраосновных, основных, средних и щелочных), которое проводится в табл. 32 по А. П. Виноградову [17] и С. П. Соловьеву [131] в пересчете на атомные количества, или числа:

$$Aq = \frac{\text{вес. \%} \cdot 1000}{\text{ат. вес}}$$

Атомные количества, в которых учитываются различия элементов по атомному весу, полнее, чем весовые проценты, отражают соотношение их содержаний в горных породах. Это особенно важно при сопоставлении содержаний тяжелых и легких элементов (величинами в весовых процентах занижается значение в горных породах легких элементов и завышается — тяжелых).

Парагенезисы химических элементов (породообразующих и элементов-примесей) наглядно отображаются на треугольных диаграммах их распределения между главными типами пород, представленными на рис. 61 (ультраосновные, основные и кислые породы), рис. 62 (основные,

Таблица 32

Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных пород
(в атомных количествах)

№ пп	Элемент	Главные группы изверженных пород				
		ультрасновные	основные	средние	кислые	щелочные
1	H	—	287,7070	158,7349	138,8930	228,1814
3	Li	0,007206	0,216169	0,288226	0,432526	0,403516
4	Be	0,002219	0,004438	0,019973	0,061028	—
5	B	0,009250	0,046249	0,138747	0,138747	0,083248
8	O	2968,861	2855,107	2958,236	3090,741	2926,360
9	F	0,526360	1,947532	2,631801	4,210881	—
11	Na	6,959608	86,99510	122,6631	110,4838	345,3706
12	Mg	984,2876	146,0184	74,86015	10,69431	3,290556
13	Al	41,13930	322,4432	337,6387	274,2620	429,4830
14	Si	674,3573	813,2165	986,2565	1213,772	923,2358
15	P	0,645707	6,134217	3,874242	0,968561	—
16	S	0,311876	0,935629	0,623752	1,247505	0,935629
17	Cl	0,141032	0,141032	0,282063	0,676953	—
19	K	3,580379	29,92174	44,24326	87,97504	74,16500
20	Ca	21,20758	156,6866	105,2894	22,45509	37,67465
21	Sc	0,011122	0,053386	0,005561	0,006673	0,006673
22	Ti	1,461378	20,45929	9,812108	2,505219	—
23	V	0,078521	0,392603	0,196302	0,078521	0,058891
24	Cr	3,846450	0,384645	0,096161	0,048081	0,003846
25	Mn	2,002257	2,912374	2,548327	0,910117	—
26	Fe	113,7035	146,1135	78,42856	28,29158	53,89726
27	Co	0,339367	0,076358	0,016968	0,008484	0,001697
28	Ni	3,406575	0,272526	0,094192	0,013626	0,006813
29	Cu	0,031473	0,157366	0,055078	0,031473	0,007868
30	Zn	0,045893	0,198868	0,110142	0,091785	0,198868
31	Ga	0,002869	0,025818	0,028686	0,028686	—
32	Ge	0,001378	0,002066	0,002066	0,001929	0,001378
33	As	0,000667	0,002669	0,003203	0,002002	0,001869
34	Se	0,000063	0,000063	0,000063	0,000063	0,000063
35	Br	0,000626	0,003755	0,005632	0,002128	—
37	Rb	0,002340	0,052650	0,117000	0,234000	0,128700
38	Sr	0,011413	0,502168	0,913034	0,342388	—
39	Y	0,005399	0,022496	—	0,038243	0,022496
40	Zr	0,032887	0,109625	0,285025	0,219250	—
41	Nb	0,001076	0,021527	0,021527	0,021527	—
42	Mo	0,000208	0,001459	0,000938	0,001042	0,000625
46	Pd	0,000113	0,000018	—	0,000009	—
47	Ag	0,000046	0,000093	0,000065	0,000046	—
48	Cd	0,000044	0,000169	—	0,000089	0,000116
49	In	0,000011	0,000192	—	0,000226	—
50	Sn	0,000421	0,001264	—	0,002528	—
51	Sb	0,000082	0,000821	0,000164	0,000214	—
52	Te	0,000001	0,000001	0,000001	0,000001	—
53	I	0,000008	0,000394	0,000236	0,000315	—
55	Cs	0,000075	0,000752	—	0,003762	0,000451
56	Ba	0,000728	0,218436	0,473278	0,604339	—
57	La	0,001296	0,019437	—	0,043193	—
58	Ce	0,002355	0,032115	—	0,071367	—
59	Pr	0,000426	0,002839	—	0,008516	—
60	Nd	0,001664	0,013866	—	0,031891	—

Таблица 32 (окончание)

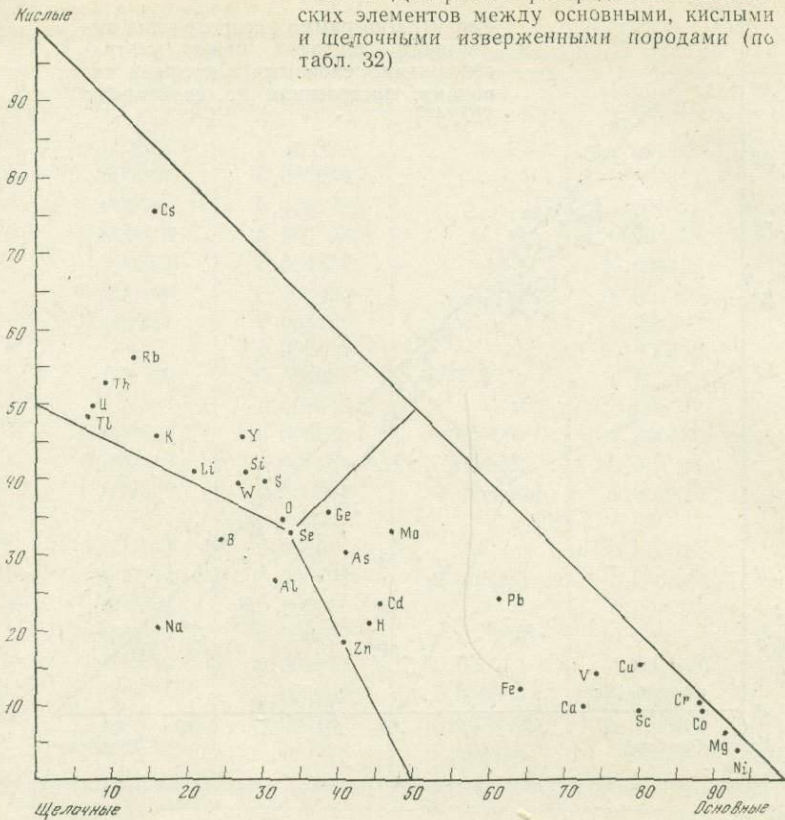
№ пп	Элемент	Главные группы изверженных пород				
		ультраосновные	основные	средние	кислые	щелочные
62	Sm	0,000585	0,003326	—	0,005986	—
63	Eu	0,000007	0,000658	—	0,000987	—
64	Gd	0,000572	0,003179	—	0,005723	—
65	Tb	0,000119	0,000503	—	0,001573	—
66	Dy	0,000585	0,001231	—	0,004123	—
67	Ho	0,000146	0,000606	—	0,001213	—
68	Er	0,000281	0,001196	—	0,002392	—
69	Tm	—	0,000118	—	0,000178	—
70	Yb	0,000329	0,001907	—	0,002312	—
71	Lu	—	0,000343	—	0,000572	—
72	Hf	0,000056	0,000560	0,000560	0,000560	—
73	Ta	0,000010	0,000265	0,000387	0,001934	—
74	W	0,000054	0,000544	0,000544	0,000816	0,000707
77	Ir	—	—	—	0,000033	—
78	Pt	0,000103	0,000051	—	0,000020	—
79	Au	0,000002	0,000002	0,000003	0,000002	—
80	Hg	0,000005	0,000006	—	0,000003	—
81	Tl	0,000005	0,000098	0,000245	0,000734	0,000685
82	Pb	0,000048	0,002413	0,000724	0,000965	0,000579
83	Bi	0,000001	0,000003	0,000005	0,000005	—
90	Th	—	0,001293	0,003017	0,007757	0,005602
92	U	0,000001	0,000210	0,000756	0,004470	0,001260

Примечание. Пропущенные номера отвечают элементам, для которых отсутствуют данные.

средние и щелочные породы) и рис. 63 (основные, кислые и щелочные породы). При построении диаграмм средние содержания каждого элемента в соответствующих трех породах (по табл. 32) суммировали и приводили к 100%, затем находили атомные проценты, определяющие положение элемента на диаграммах. Диаграммы показывают, что каждый из рассматриваемых главных типов магматических пород с определенным парагенезисом породообразующих элементов характеризуется повышенным геохимическим фоном тех рудогенных металлов, месторождения которых обычно с ним связаны. Эти соотношения свидетельствуют о генетической связи магматизма и рудообразования. Другими словами, геохимическая и металлогеническая специализация главных типов магматических пород в общем совпадают.

Диаграмма (см. рис. 61) определяет специализацию кислого магматизма относительно основного и ультраосновного, определяя характерные для него элементы — бериллий, бор, литий, таллий, редкие земли, уран, торий, тантал, ниобий, олово, вольфрам, цирконий, гафний, индий. С другой стороны, железо, ванадий, титан, медь, серебро, золото, цинк, кадмий, ртуть, сурьма, фосфор тяготеют к основному магматизму, а никель, хром, палладий, платина — к ультраосновному магматизму. Диаграмма дает представление об общей направленности изменения металлического состава руд в связи с эволюцией щелочно-известкового магматизма, в частности при наиболее обычном гомодромном его развитии от ультраосновных пород к основным и кислым. Эволюция металлического состава оруденения в этом гомодромном ряду завершается развитием вольфрамового, оловянного, литиевого, борного и бериллиевого оруденения, которые с этой точки зрения можно считать наиболее типичными для кислого (калиевого) магматизма завершающих стадий, когда он утрачивает связи с магматизмом основного характера. С дру-

Рис. 63. Диаграмма распределения химических элементов между основными, кислыми и щелочными изверженными породами (по табл. 32)



гой стороны, железное, медное, цинковое оруденение приурочено к натриевым гранитам и гранодиоритам, не утратившим связей с основными породами. На диаграммах (см. рис. 62 и 63) основные и кислые породы рассматриваются относительно пород среднего состава (см. рис. 62) и щелочных пород (см. рис. 63). Ими определяется положение бора, проявляющего тенденцию к накоплению в щелочных и средних породах, мышьяка и висмута, тяготеющих к породам среднего состава. Рудогенные элементы отчетливо концентрируются в породах основного и кислого составов (относительно пород щелочного, ультраосновного и среднего состава). Это выделяет кислый и основной магматизм как наиболее рудоносный. При этом элементы образуют ряд базофильности-ацидофильности: Ni, Co, Cr, Sc, V, Ti, Fe, Zn, Pb, Ag, Au, Mo, As, Hg, Hf, Ga, In, W, Bi, Sn, Zr, Li, B, Th, U, Ta, Tl, Be. Положение отдельных элементов в этом ряду в дальнейшем может уточниться (по мере получения новых данных по средним содержаниям элементов-примесей). В целом ряд хорошо отражает специфику рудоносности магматических пород, образующихся в ходе развития гомодромных серий в типичном и наиболее распространенном случае смены ультраосновного и основного магматизма кислым. Это соответствие состава пород и их металлогенической специализации определенно указывает на важную роль магматизма в происхождении месторождений полезных ископаемых, о генетической связи между петрогенезисом и рудообразованием. Следовательно, петрогенетические модели должны отражать специфику рудоносности магматических комплексов.

ГЛАВНЫЕ ТИПЫ МАГМАТИЧЕСКИХ СЕРИЙ

В развитии магматизма доминируют обычно гомодромные тенденции последовательного внедрения в магматических циклах пород, все более богатых кремнеземом или щелочными металлами (и бедных железомagneзиальными компонентами). В этом общем понижении основности пород (при уменьшении величины $\Delta Z_T^{H_2O}$) прослеживаются различные тренды дифференциации, различающиеся главным образом по темпу накопления щелочных металлов в магматических расплавах. Поэтому наиболее показательными графиками, подчеркивающими различие магматических серий, являются такие [89], на которых содержание щелочных металлов в эквивалентных формулах пород ($Na+K$) коррелируется с их основностью ($\Delta Z_T^{H_2O}$). В настоящей работе нет возможности охватить все разнообразие магматических серий, и намечаются только их обобщенные типы (рис. 64). Эта диаграмма принимается в качестве схематической основы рассмотрения рудоносности магматических комплексов различного типа. Римскими цифрами I и II на диаграмме обозначаются магматические проявления принципиально различной природы и металлогенической специализации. Магматизм I по происхождению первичных (недифференцированных) магм является мантийным, независимым от типа земной коры (на континентах и в океанах). Он характеризуется тесными генетическими связями основных и ультраосновных пород. Магматизм II связан с сиалической корой (в океанических областях его проявления отсутствуют). Наиболее типично он представлен в складчатых геосинклинальных поясах на стадиях орогенеза и последующей тектонической активизации.

Тип магматических серий I (толеит-базальтовый) характеризует автономное развитие магматизма без взаимодействия с веществом мантии или земной коры. Типы магматических серий Ia, Ib, Iv представляют щелочной уклон в магматизме, который реализуется в образовании недосыщенных кремнеземом пород. Типы Ia (щелочной трахитовый), Ib (фонолитовый) и Iv (нефелинитовый), перечисленные в порядке усиления десиликации и подщелачивания расплавов, обусловлены, как предполагается [92], взаимодействием их с ультраосновным веществом в мантии. Обычно распространены переходные серии I—Ia (собственно трахитовый тип). Магматизму I противопоставляется магматизм II (липарит-андезитовые серии), развитие которого связано с взаимодействием расплавов с сиалическим веществом земной коры (континентального или переходного типов), которая подвергается общей дебазификации в процессах становления коровых очагов. Это типичный магматизм складчатых поясов. Серии типа I охватывают породы, первоначально очень бедные щелочами, отличающиеся от серий типа II более быстрым темпом накопления щелочей (особенно на конечных этапах магматической эволюции), и кислые породы серий типа I (рапакиви, щелочные граниты, пантеллериты) обычно богаче щелочами по сравнению с кислыми породами серий типа II (нормальные граниты, липариты).

Типы магматических серий II представлены на диаграмме начальной стадией развития корового магматизма, когда уже проявляется эффект подкисления расплавов при взаимодействии их с сиалической земной корой и общим развитием процессов дебазификации: понижается степень обогащения расплавов щелочными металлами с ростом их кислотности (с соответствующим выполаживанием на графике корреляционной линии). В целом же серии этого типа разнообразны и нередко характеризуются еще более пологими отрицательными, а также положительными наклонами корреляционных линий.

Главные типы магматических серий (см. рис. 64) названы по типичным эффузивным породам, входящим в их состав (толеитовым базаль-

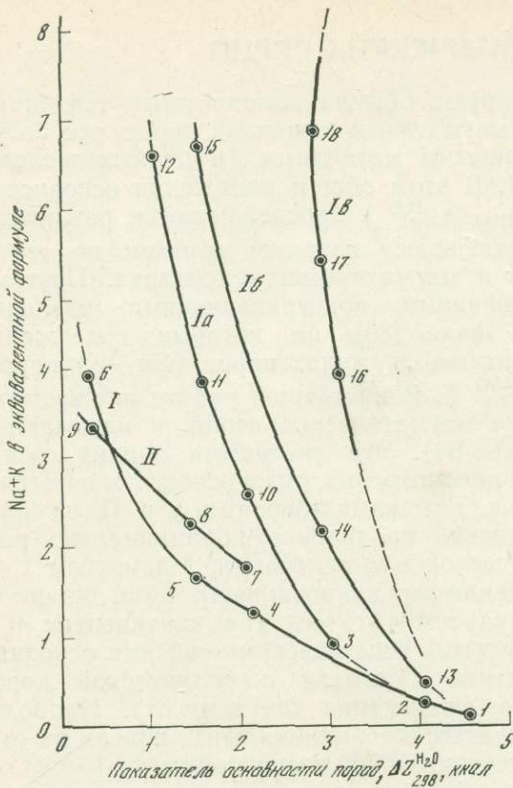


Рис. 64. Связь основности ($\Delta Z_{298}^{H_2O}$) главных типов магматических серий горных пород с содержанием щелочных металлов

I — толеит-базальтовый, II — липарит-андезитовый, Ia — щелочно-трахитовый, Ib — фонолитовый, Ib — нефелинитовый; 1 — дуниты, 2 — перидотиты, 3 — пикриты, 4 — пижонитовые (толеитовые) базальты, 5 — исландиты, 6 — щелочные граниты и пантеллериты, 7 — гиперстеновые базальты и габбро, 8 — андезиты и кварцевые диориты, 9 — нормальные граниты и липариты, 10 — щелочные базальты, 11 — трахибазальты, 12 — щелочные трахиты и сиениты, 13 — меймечиты, 14 — базальты, 15 — нефелиновые сиениты и фонолиты, 16—17 — мельтейтиты, 18 — ийолиты и нефелиниты

там, андезитам, трахитам, фонолитам и нефелинитам), но объем серий более широк и включает соответствующие интрузивные образования (габбро и анортозиты, кварцевые диориты и граниты, сиениты, нефелиновые сиениты, ийолиты и уртиты). Интрузивные (плутонические) породы формируются, по сравнению с вулканическими, в условиях более высокого флюидного давления (кристаллизуются при более низкой температуре), и именно в ассоциацию с ними входят обычно рудные образования.

Толеит-базальтовые серии магматических пород включают образования крайне широкого размаха основности ($\Delta Z_T^{H_2O}$): ультраосновные породы (дуниты и гарцбургиты), породы основного состава (пижонитовые базальты, габбро-анортозиты), среднего (исландиты, ферродиориты) и кислого (пантеллериты, комендиты, гранофиры, щелочные граниты, рапакиви, граносиениты). Доминируют пижонитовые (толеитовые) базальты, которые изливаются на поверхность вдоль трещинных зон в рифтовых структурах на континентах (формации платобазальтов), в океанах (срединно-океанические хребты) и в эвгеосинклинальных формациях на наиболее ранних стадиях их развития. Базальты этого типа, бедные щелочами и особенно калием, изливаются в сильно перегретом состоянии, чем обусловлены широкое распространение афировых их разновидностей и кристаллизация высокотемпературного пироксена (пижонита). В глубоководных прогибах (в эвгеосинклинальных зонах и в аналогичных структурах типа срединно-океанических хребтов) изливание пижонитовых базальтов обычно сопровождается последующим внедрением (с началом глыбовых перемещений) гипербазитов дунит-гарцбургитовой ассоциации. Вхождение дунит-гарцбургитовых пород в эту магматическую серию доказываются их постоянной ассоциацией. Наиболее натриевые разновидности базальтов развиты в срединно-океанических хребтах и в нижних частях эвгеосинклинальных разрезов (Калифорния, Новая Зеландия и др.).

Они представлены магнезиальными толеитами и входят в ассоциацию с гипербазитами дунит-гарцбургитового ряда и с глубокоководными кремнистыми осадками, образуя с ними офиолитовый комплекс, названный Х. Х. Хессом эмбриональным. Ранние этапы деформации в этих структурах сопровождаются натриевым аллохимическим метаморфизмом базальтоидов, в результате которого они превращаются в спилиты и альбит-хлоритовые сланцы (с выносом калия и кальция). Именно в срединно-океанических хребтах и аналогичных им структурах рифтового характера обнаруживается ассоциация пород с наиболее высоким отношением натрия к калию (крайне бедных калием) — толеитовых базальтов, гипербазитов и развивающихся по ним спилитов, сланцев и амфиболовых метаморфических пород. В разрезах островных дуг аналогичные магмато-метаморфические комплексы прослеживаются во внешних (наиболее океанических) фациально-структурных зонах. Примером может служить Новая Зеландия [148], где, как и на других островных дугах Тихоокеанского кольца, фиксируется последовательное смещение геосинклинального режима от континента в сторону океана. Это смещение усматривается в расположении пермских и меловых вулканических поясов, а в пределах каждой возрастной группы зафиксировано распределение изверженных пород по фациально-структурным зонам геосинклиналей. Внешние (океанические) зоны представлены толеит-базальтовыми ассоциациями (I, см. рис. 64), залегающими совместно с глубокоководными осадками, спилитами, граувакками и хромитоносными интрузивами дунит-гарцбургитового состава, а внутренние (со стороны континента) — ассоциациями пород повышенной щелочности (I—Ia, Ia, см. рис. 64) и гипербазитами дунит(оливинит)-клинопироксенитового (верлитового) состава. Такие парные, в общем параллельные друг другу, близкие по возрасту пояса развития базитов и гипербазитов различной формационной принадлежности (I—Ia, см. рис. 64) характерны для Тихоокеанского кольца, в котором они были выделены С. С. Зиминым [46] как разные типы гипербазитовых поясов: дунит-гарцбургитовые (I, см. рис. 64) и дунит-верлитовые (I—Ia, Ia, см. рис. 64).

Развитие офиолитовых комплексов может чередоваться с накоплением мощных толщ граувакков и аспидных сланцев. Они характеризуются также метаморфизмом натриевого типа (спилиты, глаукофановые сланцы, жадеитовые породы, эклогиты, гранатовые амфиболиты). Сопряженность базальтового магматизма с последующим внедрением гипербазитов специфична для офиолитовых поясов, причем состав гипербазитов в них находится в соответствии с петрохимическими особенностями основных вулканических пород [46, 148], а также с типом последующего метаморфизма. Сопряженностью изменения состава базитов и гипербазитов особенно подчеркивается их генетическое родство. Для формационного ряда I (см. рис. 64) быстрое накопление железа (и аналогичных ему химических элементов) характерно для магматической эволюции в зонах дислокаций рифтовой природы, где магматические излияния связаны преимущественно с линейными трещинными зонами (серии толеитовых и глиноземистых базальтов — ферроандезитов — ферролипаритов и их глубинных аналогов). Объем пород среднего состава (исландитов) и более кислых образований в этих магматических сериях невелик.

Аналогичное направление магматической эволюции (с быстрым накоплением железа в ультраосновных, основных, средних и кислых породах) свойственно также формациям траппов, связанным с рифтовыми дислокациями на платформах (на стадиях, предшествующих щелочному магматизму).

Интрузии платформенного типа характеризуются аналогичным направлением дифференциации (Скаергаардский, Таймырский и другие

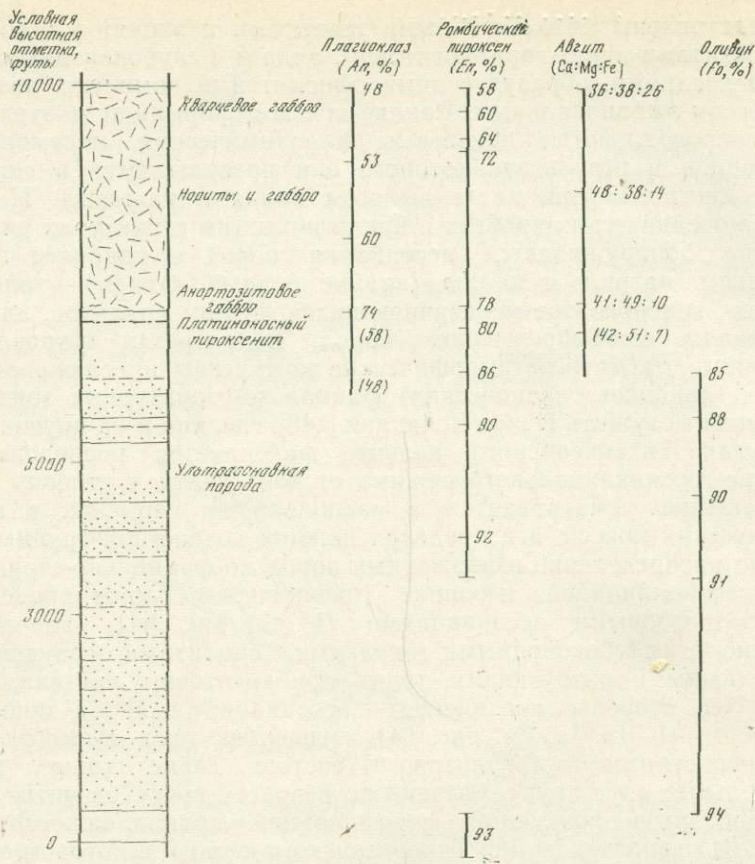


Рис. 65. Строение Великой Дайки в Родезии (район Хартли), по данным Х. Х. Хесса и Б. Г. Уорста (цит. по [192])

расслоенные интрузивы). В расслоенных интрузивах толеитовый тип дифференциации представлен в наиболее полном выражении: от крайне магнезиальных хромитоносных дунитов и гарцбургитов до феррогаббро (или рудных железо-титан-ванадиевых разновидностей) и железистых гранофилов, обогащенных цирконом, с которыми могут быть связаны оловянные проявления (Бушвельд). Характерную линию дифференциации этого типа представляет образование гортонолитовых и фаялитовых дунитов, обогащенных платиной и палладием. В расслоенных интрузивах выделяются также медно-никеленосные и платиноносные горизонты типа рифа Меренского в Бушвельдском массиве и платиноносных пироксенитов Великой Дайки, Южная Родезия. Наиболее типична для ультраосновной части рассматриваемого типа I Великая Дайка (в 50 км к западу от Солсбери). Это гигантское крутопадающее интрузивное тело мощностью около 5 км, проследованное на протяжении около 500 км, описано в работах многих исследователей (Х. Х. Хесса, Б. Г. Уорста и др.), по данным которых на рис. 65 и в табл. 33 приведена характеристика его строения. Дайка расслоена на две части — основную (верхнюю) и ультраосновную (нижнюю). Каждая из этих главных частей расслоена в свою очередь на макро- и микроритмы. Ультраосновные породы Великой Дайки аналогичны хромитоносной альпинотипной ассоциации дунитов и гарцбургитов — самостоятельных (моногенных) интрузивов в составе эвгеосинклинальных офиолитовых поясов и срединно-океанических хребтов, например, Дун и Ред Хиллз в Новой Зеландии. Для них характерны выдержанность состава оливина

Таблица 33

Мощность горизонтов расслоенной серии Великой Дайки в районе Хартли (сверху вниз по разрезу [192])

Макроритмы	Названия пород	Мощность, м
	Габбро и норит	900
I	Полевошпатовый пироксенит Платиноносный пироксенит Пироксенит Оливиновый пироксенит	} 210
	Пикрит Гарцбургит	} 75
	Хромитит Гарцбургит Хромитит	0,05—0,10 0,25 0,35
	Гарцбургит Дунит	} 115
II	Пироксенит Гарцбургит Хромитит Гарцбургит	10 20 0,05—0,10 60
	Пироксенит Оливиновый пироксенит	} 175
III	Гарцбургит Дунит	} 60
	Пироксенит Оливиновый пироксенит	} 50
IV	Дунит	52
	Пироксенит	60
V	Гарцбургит Дунит	} 45
	Хромитит	0,12
	Пироксенит Оливиновый пироксенит	} 85
VI	Дунит	150
	Хромитит	0,10
	Дунит	120
	Хромитит	0,15
	Дунит	80
	Хромитит	0,12
	Дунит	120
	Хромитит	0,15
	Дунит	90
	Хромитит	0,10
	Дунит	100
	Хромитит	0,07
	Дунит	33
Пироксенит	150	

Примечание. Пироксениты, кроме верхнего горизонта, представлены бронзитами, дуниты серпентинизированы.

и его крайне магнезиальный состав (железистость 6—12%), что типично для хромитоносных дунитов альпинотипной раннегеосинклинальной ассоциации [141]. Основные породы Великой Дайки представлены норитами и габбро с основным плагиоклазом (лабрадором) и довольно магнезиальным составом пироксенов (железистость 20—30%) и могут рассматриваться в качестве интрузивных аналогов толеитовых (пижонитовых) базальтов. Великая Дайка залегает в глубоко эродированном фундаменте платформы, приурочиваясь к трещинной структуре рифтогенной природы, питавшей, по-видимому, трапповый вулканический и субвулканический магматизм на ранней (толеит-базальтовой) стадии его развития. Великая Дайка уникальна большой глубиной эрозионного среза этой трещинной структуры, вскрывающего область базит-гипербазитового магматического расслоения. Породы, вмещающие дайку, представлены архейскими мигматитами и гнейсами.

С кристаллизационной дифференциацией связано постепенное повышение железистости минералов вверх по разрезам ультраосновной и основной зон, причем в основной зоне это изменение коррелируется с понижением основности плагиоклаза (с № 74 до № 48). Состав оливина в ультраосновной зоне варьирует в узких пределах (94—85% форстерита), но темп этого изменения нарастает кверху, где расположен слой оливиновых пироксенитов и пироксенитов без оливина. В генетической интерпретации взаимоотношений пород этот слой следует включить в ультраосновную зону, пироксенитовые слои характерны не только для генерального расслоения массива, но и для всех макроритмов, на которые расчленяется ультраосновная зона. Последовательность пород: дунит, гарцбургит, оливиновый пироксенит, пироксенит — представляет собой обычный элемент строения ультраосновной зоны. Привлекает внимание закономерная позиция платиноносных пироксенитов, содержащих сульфидное оруденение, в верхней части ультраосновной зоны, что вообще типично для платиноносных расслоенных интрузивов. Рассмотрим для примера массив Бушвельд, платиноносный горизонт на котором (риф Меренского) пользуется мировой известностью. Бушвельдский интрузив отличается в целом более лейкократовым составом, благодаря чему в его строении большую роль играют анортозиты; породы в целом более лейкократовые, и плагиоклаз (основной лабрадор) входит в состав пород ультраосновной зоны (в дуниты, перидотиты, пироксениты, хромититы), которая выделяется в нижней части массива. Эта ультраосновная хромитоносная зона подразделяется на две серии (рис. 66): базальную и критическую. Общим для них является обилие хромита, слои которого перемежаются со слоями дунитов, гарцбургитов, бронзититов (базальная серия) и со слоями пироксенитов, анортозитов, оливиновых пироксенитов (критическая серия). Оливин характерен для пород базальной серии, но обнаруживается и в породах критической серии до самых ее верхов, представленных платиноносным рифом Меренского. Платиноносный слой (риф) мощностью 1—5 м прослеживается на громадной площади (в пределах почти всего интрузива, имеющего форму лополита). Платиноиды и ассоциирующие с ними сульфиды приурочены к плагиоклазовым пироксенитам грубозернистого сложения. Таким образом, позиция платины и сульфидного оруденения в этом массиве, как и в Великой Дайке, выше ультраосновной зоны с хромитовым оруденением.

Расслоенная серия Бушвельдского интрузива прорывается платиноносными гортонолитовыми дунитами, образующими трубчатые тела. Они связаны с глубинной дифференциацией расплавов, с очень существенным накоплением в них железа.

Рассмотренный разрез Бушвельдского интрузива (см. рис. 66) дает в общем такую схему распределения рудной минерализации (сверху вниз):

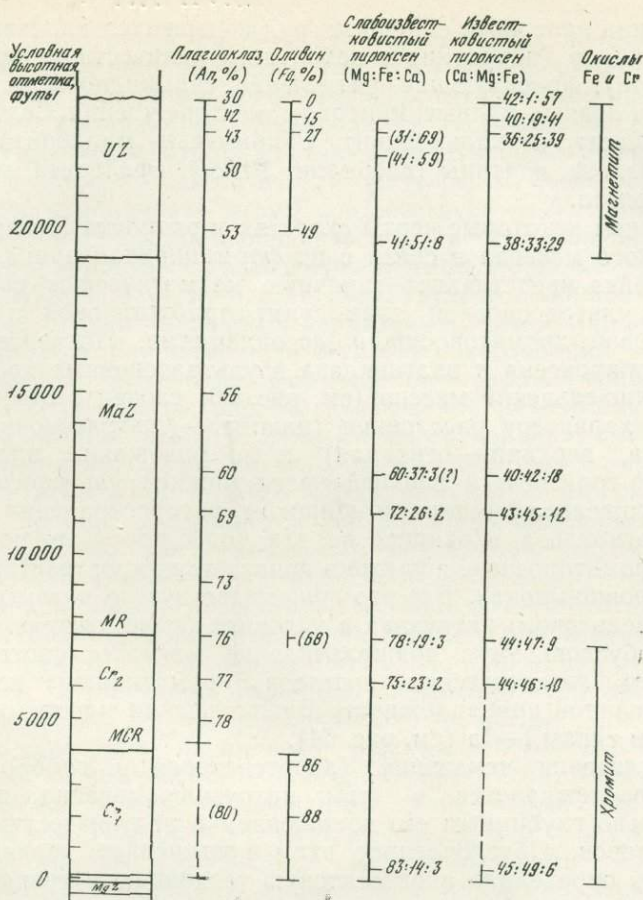


Рис. 66. Расслоенность Бушвельдского интрузива [1992]

MgZ — мелкозернистые нориты; Cr₁ — базальная серия (дуниты, гарцбургиты, бронзититы, троктолиты, хромиты), MCR — главный хромитовый слой, Cr₂ — критическая серия (хромиты, бронзититы, оливиновые пироксениты, перидотиты, плаггиоклазовые пироксениты, анортозиты); MR — риф Меренского (породы с платиной и сульфидами: плаггиоклазовые пироксениты, нориты, анортозиты), MaZ — главная зона (нориты и габбро с пижонитом, анортозиты), UZ — верхняя зона (феррогаббро, ферродиориты, анортозиты, магнетитовые руды)

феррогаббро — Fe, Ti (V),
габбро-нориты — безрудные,
плаггиоклазовые пироксениты и нориты — Pt (Pd, Cu, Ni, Co),
плаггиоклазовые основные и ультраосновные породы — Cr,
ультраосновные породы — Cr,
нориты — безрудные.

Это тип базит-гипербазитового расслоенного массива пород относительно лейкократового состава, в котором платина, палладий, никель, медь сконцентрировались в горизонте существенно полевошпатовых пород (плаггиоклазовых пироксенитов и норитов). Этот тип сульфидных месторождений можно назвать норитовым. К самостоятельным интрузиям подобных магм относится медно-никележелезный лополит Седбери в Канаде мощностью до 3 км, который сложен в основном норитами, сменяющимися к кровле интрузива кварцсодержащими норитами, диоритами и микропегматитами. От сульфидно-силикатной магмы отделился сульфидный расплав, который дал многочисленные самостоятельные внедрения и залежи сплошных сульфидных руд в основании массива.

В норитах над залежами сплошных руд содержатся каплевидные выделения сульфидов (пирротина с небольшим количеством пентландита и халькопирита), фиксирующие разделение сульфидного и силикатного расплавов. Главные рудные минералы месторождения Седбери: пирротин, пентландит и халькопирит с примесью миллерита, арсенидов никеля, кобальта, платины (спериллит $PtAs_2$), сфалерита, молибденита, серебра и золота.

Подчеркнем некоторые черты сходства и различия Великой Дайки и Бушвельдского массива в связи с их формационной принадлежностью. Великая Дайка представляет типичную магматическую серию I типа, сложена в ультраосновной зоне дунит-гарцбургитовой и дунит-ортопироксенитовой хромитоносными ассоциациями. Показательно отсутствие клинопироксена и плагиоклаза в ультраосновных хромитоносных породах. Бушвельдский массив (см. рис. 66) сходен с Великой Дайкой по общему характеру расслоения (нижняя — ультраосновная хромитоносная зона, верхняя — основная) и по положению платиноносного сульфидного горизонта в верхней части нижней ультраосновной зоны. Отличие Бушвельда состоит в широком распространении клинопироксена и плагиоклаза, входящих во все типы пород, включая ультраосновные хромитоносные, а также в присутствии анортозитов в основной и ультраосновной зонах. Все это свидетельствует о развитии и становлении Бушвельдского интрузива в условиях более высокого флюидного давления, обусловившего подщелачивание магмы с соответствующим обогащением эвтектических составов нормативным плагиоклазом. По формационной принадлежности Бушвельдский массив отвечает промежуточным типам I—Ia (см. рис. 64).

Плагиоклазовая тенденция (анортозитовая и габбро-норитовая), которая прослеживается в этом интрузиве, связана, по-видимому, с относительно глубинным его положением в ряду известных расслоенных интрузивов. Обусловленное этим повышенное давление летучих компонентов определило анортозитовую тенденцию в тренде дифференциации толент-базальтового типа (наметились элементы перехода к плутонической фации несколько повышенной щелочности). Геологическое положение массива вполне допускает такую интерпретацию. «Прогиб Бушвельда на платформенном кристаллическом основании докембрия выполнен лавами и туфами андезитового и фельзитового состава, чередующимися с расслоенными дунитами, перидотитами и габбро, общей мощностью свыше 10 км» [124, с. 22].

Анортозитовая тенденция смещения эвтектических составов магм при усилении флюидного давления экспериментально исследована только в отношении давления H_2O . Она непосредственно следует из данных о плавлении минералов под влиянием этого компонента [51]. Давление H_2O понижает температуру плавления плагиоклаза более эффективно, чем температуру плавления оливина и пироксена, способствуя, таким образом, обогащению нормативным плагиоклазом магматических составов. Повышение щелочности еще усиливает этот эффект. При этом, как можно видеть на примере Бушвельда, плагиоклазовые разновидности пород распространены и в основной, и в ультраосновной зонах. Это типичное подщелачивание расплавов, обуславливающее эволюцию их в сторону эвтектических составов, обогащенных нормативным плагиоклазом (вследствие расширения областей кристаллизации более основных, чем плагиоклаз, минералов — оливина и пироксена). Щелочные тенденции в эволюции магматизма минералогически проявляются в вытеснении в породах ортопироксена клинопироксеном, что отвечает вытеснению гарцбургитов лерцолитами и верлитами. С этой точки зрения кислотному составу флюидов (например, предельно обогащенному хромовой кислотой) отвечают гарцбургитовые эвтектические магмы, бедные нормативным энстатитом. Типичными их производными

являются альпинотипные гарцбургиты офиолитовых поясов, в которых выдержанное содержание энстатита составляет около 15% [141]. В океанических срединных хребтах в офиолитовую ассоциацию входят гарцбургиты с выдержанным содержанием энстатита около 30% [141] что отвечает менее кислотному составу флюидов (сдвигу гарцбургитовой эвтектики в сторону энстатита в результате расширения области кристаллизации оливина). Этому соответствует изменение ассоциаций гарцбургитов: в срединных океанических хребтах они ассоциируют с лерцолитами и верлитами. Дальнейшее повышение щелочности флюидов приводит к полной неустойчивости гарцбургитов и образованию дунит-лерцолитовых, дунит(оливинит)-верлитовых, дунит(оливинит)-клинопироксенитовых и оливинит-мельтейгитовых ассоциаций, отражающих последовательное изменение формационной принадлежности гипербазитов I—Ia—Ib—Iv (см. рис. 64). Повышение щелочности во флюидах неблагоприятно для развития хромитового оруденения, оптимальны для него ассоциации наиболее магнезиальных дунитов с гарцбургитами, бедными энстатитом (10—20%). При повышенной щелочности хромшпинелиды вообще вытесняются магнетитом с переходом дунитов в оливиниты. Однако для сульфидного оруденения (медно-никелевого, платинового, палладиевого) некоторое повышение щелочности оказывает благоприятное влияние, способствуя его развитию в богатых пироксеном породах — лерцолитах, верлитах, оливиновых пироксенитах, плагиоклазовых перидотитах и пироксенитах. По-видимому, это связано с образованием комплексных щелочных соединений рудогенных металлов с серой (тиосолей), хорошо растворимых в магмах. Эта тенденция изменения характера флюидного режима способствует смещению оливин-пироксеновых эвтектик в сторону пироксена (более кислотного минерала), способствуя образованию таких пород, как оливиновые пироксениты, плагиоклазовые перидотиты и пироксениты (типичные вмещающие породы сульфидного медно-никелевого, платинового и палладиевого оруденения). В наборе этих пород привлекает внимание их в общем меланократовый состав. Очевидно, растворимость рудогенных элементов в меланократовых по нормативному составу магмах при флюидном воздействии остается выше, чем в лейкократовых. Обогащению магм нормативными рудными минералами (хромитом, магнетитом, сульфидами) способствует повышение во флюидах парциальных давлений тех компонентов, которые в наибольшей мере понижают температуры плавления этих минералов.

По экспериментальным данным [182], минералы образуют ряд последовательного уменьшения эффективности воздействия H_2O на температуры их плавления (ряд понижения производной dT/dP_{H_2O}): плагиоклаз — пироксен, оливин — магнетит — пирротин.

Согласно этому флюидный эффект, приводящий к повышению меланократовости магм, должен способствовать также обогащению их нормативными рудными минералами (магнетитом и пирротинном).

Флюидное воздействие на ультраосновные расплавы с подщелачивающим эффектом, способствующее обогащению предельных магм пироксеном относительно оливина, в общей эволюции магматизма проявляется в последовательном понижении роли (до полного выпадения) наиболее ультраосновных пород в многофазных интрузивах или в расплавленных сериях. Поэтому многие интрузивы, с которыми связаны крупные медно-никелевые сульфидные месторождения (с платиной, палладием), в ультраосновных частях дунитов не содержат, а представлены плагиоклазовыми перидотитами или пикритами, оливиновыми пироксенитами, плагиоклазовыми пироксенитами и норитами. Увеличение роли дунитов в магматических комплексах в общем сокращает их перспективность на сульфидное оруденение. Повышение ультраосновности комплексов сопровождается изменением состава сульфидного

оруденения, в котором понижается содержание меди относительно никеля.

Аналогами никеленосных плагиоклазовых перидотитов и оливиновых пироксенитов, сформировавшихся в фациях большой глубинности при более высоком флюидном давлении, являются рудные кортландиты и оливиновые горнблендиты [46]. Они обычно входят в состав многофазных интрузивов совместно с норитами.

Установленные различия по характеру дифференциации магматических комплексов, различающихся металлогенической специализацией, в какой-то мере отражает диаграмма (рис. 67), на которой выделены

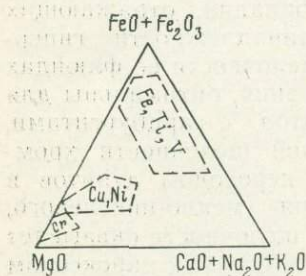
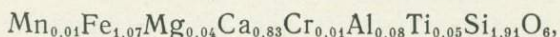
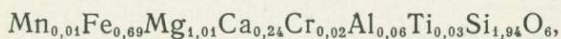


Рис. 67. Поля составов рудоносных пород, по А. И. Богачеву (цит. по [140])

поля составов пород магматических серий рассматриваемого типа (I, см. рис. 64); с ним связаны месторождения железа и титана (с ванадием), медно-никелевые и хромовые руды. Хромовые окисные и медно-никелевые сульфидные руды связаны с ультрамафитами, а железо-титановые руды — с мафитами (габбро, габбро-норитами, норитами). Эти три типа оруденения могут возникать независимо друг от друга в связи с автономными интрузивами соответствующего состава. Совместное их нахождение наблюдается в расслоенных интрузивах, в которых хромитовые и медно-никелевые руды приурочены к нижним частям (к ультрамафитовой зоне), а железо-титановое оруденение — к самым верхним частям (к зоне железистых мафитов, UZ на рис. 66). Однако и в расслоенных интрузивах оптимальные условия проявления каждого из этих типов оруденения не совпадают. Так, в хромитовых интрузивах сульфидное оруденение развито ограниченно, представлено оно главным образом платиной (см. рис. 65, 66). В интрузивах с медно-никелевой металлогенической специализацией отсутствует обычно и хромитовое, и железо-титановое оруденение в интенсивном проявлении.

Остановимся подробнее на взаимоотношениях титаномагнетитового и медно-никелевого оруденения. Эволюция магм с очень быстрым и интенсивным накоплением в них железа типична для рассматриваемого типа магматических серий (I, см. рис. 64). Минералогически она выражается в образовании зональных кристаллов темнокрасных минералов, причем диапазон железистости внутренних и внешних зон в них отражает интенсивность фракционирования магния. Например, зональные кристаллы пироксенов базальтовых пород Луны, где этот тип дифференциации выражен особенно интенсивно, характеризуются чрезвычайно большим изменением состава от внутренних частей к краю:



т. е. магнезиальный пироксен внутренних зон $+0,38 Fe^{2+} + 0,59 Ca =$ железистый пироксен внешних зон $+0,97 Mg$.

Этим определяется основная петрохимическая тенденция, связанная с фракционированием пироксена (уменьшение в магме содержания магния, пропорциональное накоплению железа и кальция). По экспериментальным данным [153], разделение железа и магния между магнезиальным расплавом (L) при его железистости менее 50 и пироксеном (Cpx) характеризуется уравнением:

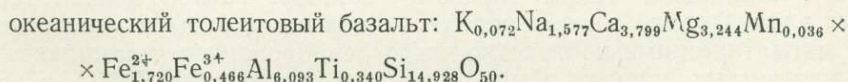
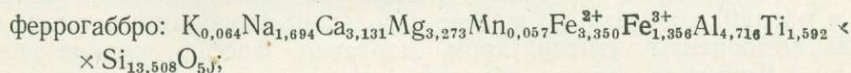
$$\log \left(\frac{Fe}{Mg} \right)_{Cpx} = 0,755 \log \left(\frac{Fe}{Mg} \right)_L - 0,564.$$

Другим не менее важным минералом, с кристаллизацией которого связано железо-магнезиальное фракционирование, является оливин (Ol). По экспериментальным данным, соотношения железа и магния в оливине и пироксене, кристаллизующихся из базальтовых магнезиальных магм, относительно близки:

$$\log \left(\frac{\text{Fe}}{\text{Mg}} \right)_{\text{Ol}} = 0,198 + 1,3 \log \left(\frac{\text{Fe}}{\text{Mg}} \right)_{\text{Срх}}$$

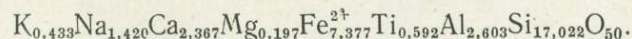
Поэтому фракционирование оливина приводит к сходному обогащению магмы железом при еще более интенсивном обогащении ее кальцием и дополнительной обогащении кремнием.

Аналогично железу ведут себя титан и ванадий, которые быстро накапливаются в расплавах, характеризуясь высокими коэффициентами фракционирования. В этом отношении они противоположны никелю, кобальту, хрому, которые концентрируются в составе оливина и пироксена, и снижение магнезиальности вследствие кристаллизационной дифференциации коррелируется с обеднением их этими металлами. Однако в магматических сериях этого типа встречаются породы (феррогаббро и ферробазальты), сильно обогащенные железом и титаном ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ составляют в них до 30—40 вес. %), тогда как по содержанию магния они существенно не отличаются от недифференцированных базальтов. Пример подобного феррогаббро (Срединно-Атлантический хребет [179]) приводится ниже в сопоставлении со средним составом толеитового базальта (составы даются в виде формул, рассчитанных на 50 атомов кислорода):

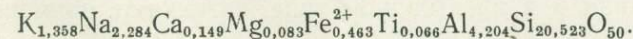
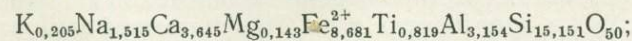


Соотношение составов пород в этом случае нельзя объяснить на основе кристаллизационной дифференциации, и требуется привлечение дополнительных факторов магматической эволюции, связанных с флюидным воздействием на магмы, стимулирующим их ликвидацию на различных стадиях эволюции магматических систем.

Наиболее детально процесс ликвидации изучен на примере Скаергардского интрузива в Гренландии, где рассматриваемый тип дифференциации проявился очень интенсивно. Ферродиорит, возникающий в результате дифференциации скаергардского типа, имеет следующий состав:



При таком составе, как показывают полевые наблюдения и экспериментальные исследования [174], магма становится неустойчивой и ликвидирует (расщепляется) на основную и кислую производные, что соответствует составам феррогаббро и гранофира:



В результате расщепления образуется контрастная габбро-гранитная (гранофировая) ассоциация, приуроченная к верхним частям интрузива. Аналогичное происхождение имеют, по-видимому, все железистые гранитоиды верхних частей расслоенных интрузивов с трендом дифференциации, в той или иной мере близким к скаергардскому (Бушвельд и др.). По экспериментальным данным [193], намечаются главные

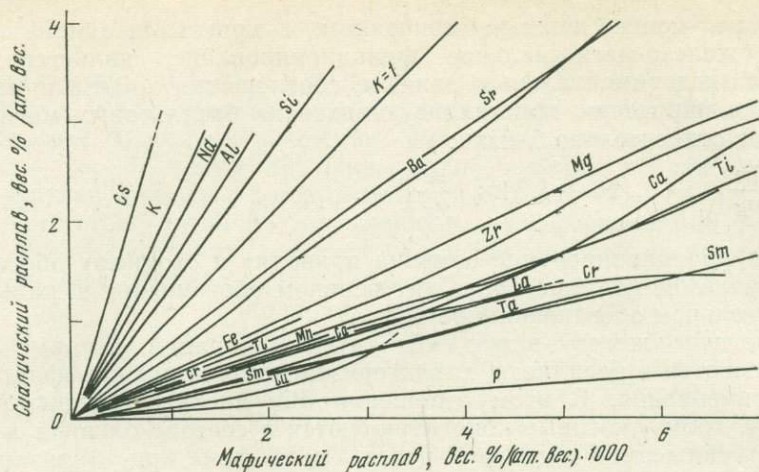


Рис. 68. Высокотемпературное распределение компонентов между железистыми расплавами — кислым (сиалическим) и основным (мафическим), по экспериментальным данным [193]

закономерности распределения компонентов между возникающими в результате ликвации расплавами. Из этих данных (рис. 68) следует, что магматическое расщепление имеет в целом сиалически-мафический характер. Мафические (основные) магмы при расщеплении концентрируют и магний, и железо, но железо в большей пропорции, а также все рудные компоненты (титан, хром, марганец, фосфор, редкие земли и т. д.). Ликвация, таким образом, — важный фактор концентрации рудных элементов, во многом определяющий связь рудных месторождений с магматическими контрастно дифференцированными комплексами.

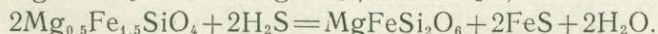
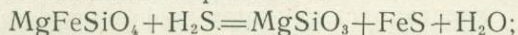
В железистых породах обычно содержится ильменит $FeTiO_3$, в ассоциации с силикатами железа (ильменитовые феррогаббро, ферродиориты, ферродолериты и ферробазальты). При их метаморфизме возникают ильменитовые амфиболиты или рутиловые альмандиновые эклогиты, в которых двухвалентное железо входит преимущественно в состав альмандина и клинопироксена, а титан выделяется в виде рутила. Содержание рутила может достигать уровня, достаточного для его промышленного использования. Месторождения рутиловых эклогитов такого генезиса известны во многих регионах [179].

Сильно восстановительная обстановка в развитии этого типа магматизма может в дальнейшем не сохраняться. В более окислительной обстановке подобные железистые магмы дают начало рудным габброидам, с которыми связаны месторождения железотитановых руд, богатых ванадием. Этот тип месторождений широко распространен на Урале (месторождения ильменит-магнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых руд в габбро) и во многих других регионах: месторождения Тегавус (США) и Телнесс (Норвегия), ильменит-магнетитовых руд в габбро-анортозитах, месторождение Пьюиджелон (Канада), ильменит-гематитовых руд в анортозитах и др. При метаморфизме этих рудных образований, как и в предыдущем типе, возникают ильменит-магнетитовые амфиболиты (месторождение Отанмяки, Финляндия).

Процессы, ведущие к магматическому накоплению железа, прослеживаются также при ультраосновном составе магм, но в этом случае накопление титана и ванадия, по-видимому, не типично. Производные этого типа дифференциации — гортонолитовые дуниты — породы очень редкие, в виде трубчатых тел они прорывают расслоенный комплекс Бушвельда. К ним приурочены месторождения платины и

палладия. Гортонолитовые дуниты характеризуются очень высоким содержанием железа и его сильной восстановленностью. Кристаллизация подобного типа магм в более окислительных условиях дает магнетитовые руды с платиной и палладием.

Магмы, богатые закисным железом, сравнительно легко окисляются, давая начало разнообразным типам магнетитовых руд. Они обладают также высоким химическим сродством к сере, легко подвергаясь сульфидизации при взаимодействии с ювенильными сероводородными растворами или при внедрении в толщии слоистых осадочных или метаморфических пород, содержащих серу в форме сульфидов или сульфатов. Обогащение основных и ультраосновных расплавов серой расширяет комплекс концентрирующихся в них металлов (Ni, Cu, Pd, Pt, Zn, Pb, Ag, Au) и приводит к рассеянию элементов, относительно индифферентных к сере. Такие геохимические соотношения позволяют привлечь в гипотетическом плане представления о магматической сульфуризации к объяснению позиции медно-никелевого и платинового оруденения в ультраосновных зонах расслоенных интрузивов (см. рис. 65, 66). В этих зонах железистость ультраосновных пород всегда нарастает кверху, так что пироксенитовые сульфидоносные породы занимают позицию наиболее железистых магматических составов: $MgFeSiO_4$ — $Mg_{0,5}Fe_{1,5}SiO_4$. Магний и железо принципиально различаются по относительному сродству к сере (см. рис. 40, 46), возрастание железистости ультраосновных расплавов вследствие этого коррелируется с повышением их емкости в отношении серы. Поэтому верхние части ультраосновных зон могут стать концентраторами серы и связанных с ней сульфурофильных металлов (Pt, Pd, Ni, Co, Cu и др.). Поскольку сера, накапливаясь в расплавах, связывает железо, магнезиальность силикатной части возрастает, и при этом освобождается кремнезем, способствующий вытеснению оливина пироксеном:



Это может объяснить приуроченность сульфидного платиноносного оруденения к пироксенитам, залегающим в верхних частях ультраосновных зон. Возможно, и к объяснению генезиса платиноносных гортонолитовых дунитов, образующих секущие трубчатые тела в Бушвельдском массиве, следует привлечь механизм флюидной магматической сульфуризации. Типичный для этих пород парагенезис железа и платины мог возникнуть при насыщении магмы сероводородом в глубинном очаге магматической дифференциации (совместно с никелем, кобальтом, медью). При внедрении сероводородной магмы в расслоенный комплекс Бушвельда вероятны отделение флюидов и миграция рудогенных элементов с относительным (остаточным) накоплением железа благодаря его сильным петрогенным свойствам и платины из-за ее общей индифферентности к окислителям. Платину и железо объединяет высокое относительное сродство к сере, определяющее их устойчивую ассоциацию в сульфидных рудах магматического генезиса.

Платиноносные гортонолитовые дуниты имеют своеобразный состав (в. вес. %): SiO_2 —34,55; TiO_2 —0,05; Al_2O_3 —1,46; Fe_2O_3 —2,92; FeO —35,85; MnO —0,40; MgO —22,20; CaO —2,37; Na_2O —0,20; сумма—100 (по данным [45]). Они богаты железом и бедны титаном, что необычно для магматической дифференциации, в ходе которой эти элементы накапливаются совместно. Возможно, это своеобразие состава платиноносных железистых дунитов также свидетельствует об этапе обогащения магмы серой, с которым связано рассеяние титана (элемента с очень низким относительным сродством к сере; см. рис. 40 и 46).

Обогащение магм рассматриваемого типа серой принципиально изменяет их геохимическую и металлогеническую специализацию и

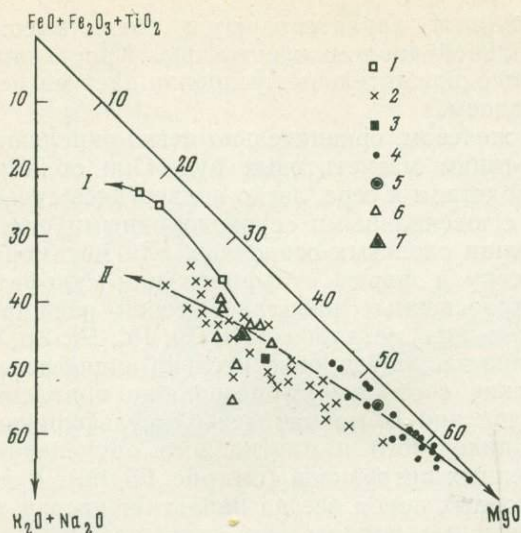


Рис. 69. Петрохимическая диаграмма (в вес. %) с основными направлениями магматической дифференциации в расслоенных интрузивах

I — скаергаардский тип, II — норильский тип; 1 — феррогабброиды срединно-океанических хребтов [179], 2—7 — породы расслоенных интрузивов Норильского района [37]: безоливиновые габброиды (2) и их средний состав (3), оливиновые породы (4) — троктолиты, пикриты плагиоклазированные перидотиты и их средний состав (5), породы закаленной эндоконтактной фации (6) и их средний состав (7)

главный тренд дифференциации. Примером могут служить медно-никеленосные интрузии [37]. Они залегают в виде пологих интрузивных тел в чехле Сибирской платформы (глинистые, песчано-глинистые, аргиллитовые отложения, содержащие сульфатные осадки) и имеют триасовый возраст, характеризующаясь расслоенностью. В основании залегают плагиоклазовые перидотиты и пикриты, затем следуют оливиновые габбро и троктолиты, а в верхних частях интрузивов — безоливиновые габбро (с небольшим количеством диоритов, монцититов и сиенитов). Все эти породы образуют магматическую серию, которая представлена на диаграмме в сравнении со скаергаардским типом дифференциации, намеченной здесь составами железистых габброидов срединноокеанических хребтов (рис. 69). Составы пород никеленосных расслоенных интрузивов образуют непрерывную серию, характеризующаясь сверху вниз появлением и постепенным нарастанием содержания оливина, и только тщательное изучение керн буровых скважин позволяет установить в строении интрузивов четкую дискретность, обусловленную расщеплением их на две части — нижнюю ультраосновную (плагиоклаз-перидотитовую с медно-никелевыми сульфидами) и верхнюю габброидную (безрудную). Скачок пород по основности здесь несколько затусшеван кристаллизационным накоплением оливина в нижних частях габброидного слоя, фиксируясь изменением структуры пород и внезапным появлением сульфидных капель, свойственных всему нижнему слою плагиоклазовых перидотитов. Наличие этих капель (текстура типа жидкость в жидкости) свидетельствует о магматической природе общего расслоения и о ликвационном обособлении сульфидного расплава в расплаве состава плагиоклазового перидотита. Гравитационная дифференциация привела к погружению капель и накоплению слоя сульфидной магмы в основании плагиоклаз-перидотитового слоя, причем сульфидная магма интродуцирована также в окружающие породы, оставаясь некоторое время в жидком состоянии уже после консолидации силикатной части интрузивов. Имеются минералогические признаки первоначальной обогащенности сульфидной магмы летучими компонентами (водой, сероводородом, фтором, бором и др.). Освобождение летучих компонентов при охлаждении сульфидного расплава обусловило интенсивное преобразование магмы плагиоклазовых перидотитов над слоем сульфидных руд и формирование так называемых надрудных такситов — пегматитообразных неоднородных по составу пород биотит-оливин-пироксен-плагиоклазового состава. Фтор и бор, типичные для

никеленосных интрузивов, фиксируются в составе флюорита и датолита в пирротиновых рудах [37], в экзоконтактах интрузивов (Галнахский массив) и в составе фтор-биотита, обычного в рудоносных перидотитах. Высокая растворимость в плагиоклаз-перидотитовых магмах сульфидов связана, по-видимому, с высоким содержанием в них летучих компонентов, таких как фтор и бор. Эта геохимическая специфика медно-никеленосных интрузивов должна учитываться при поисково-оценочных работах.

Породы закаленных фаций интрузивов сопоставляются на рис. 69 с образованиями расслоенных серий. По составу они наиболее близки безоливиновым габброидам верхних частей интрузивов. Эти породы значительно обогащены закисным железом, титаном и обеднены алюминием, кальцием и магнием по сравнению с соответствующими породами расслоенных серий. Как видно из расположения точек на диаграмме (см. рис. 69), краевые фации намечают особое направление дифференциации, больше соответствуя скаергаардскому тренду, чем тренду медно-никеленосных интрузивов. Этими данными подчеркивается специфичность пород краевых фаций. Тренд дифференциации скаергаардского типа, элементы которого усматриваются в краевых фациях, является более «ювенильным», отражающим ранний этап развития толлит-базальтоидного магматизма без взаимодействия с сероводородными флюидами и с веществом земной коры, не связанного с обогащением расплавов сульфатной серой и другими компонентами окружающих пород. Этот переход, сопряженный с приобретением магмами сульфидной специализации, характеризуется редуцированием накопления в магмах железа, титана, ванадия, месторождения которых в связи с медно-никеленосными интрузивами не встречаются. Один из неясных вопросов генезиса медно-никеленосных интрузивов — это источник серы, которой расплавы обогащаются в очень большой пропорции. Обычно предполагается, что наряду с ювенильным обогащением расплавов серой происходит заимствование серы из тех слоистых пород, в которые магмы внедряются. Подобные представления основаны на изотопном составе серы, которая отличается большей долей тяжелого изотопа на наиболее крупных медно-никелевых месторождениях [37], и на геологической позиции интрузивов, обычно залегающих в слоистых толщах, содержащих сульфаты или сульфиды. Этот вопрос тесно связан с проблемой механизма внедрения интрузивов. Для интрузивов, которые хорошо разведаны и оконтурены на основании детального бурения [37] или детальной геологической съемки [33], установлено их структурное положение относительно вмещающих пород: расслоенные массивы как бы «вставлены» в стратиграфические разрезы платформенных чехлов, занимая в них значительные объемы без существенного нарушения, и содержат в ненарушенном залегании ксенолиты слоистых пород в соответствии с их стратиграфическим положением. Эти структурные соотношения удовлетворительно объясняются на основе представлений о магматическом замещении как одним из механизмов внедрения магм в слоистые толщи платформенных чехлов. При магматическом замещении, которое имеет инфильтрационный характер, возможно селективное (избирательное) усвоение магмами некоторых компонентов замещаемых пород, в том числе и серы. В то же время явления гибридизма в этих процессах играли подчиненную роль, поэтому основной и ультраосновной характер магматизма сохранился. Заимствование серы вмещающих пород путем гибридизма (диффузионного сплавления) неизбежно сопровождалось бы пестротой состава пород и исчезновением ультраосновных разновидностей, так как вмещающие породы представлены обычно песчано-глинистыми отложениями.

Понятия о магматическом замещении как главном механизме формирования интрузивных тел высказывались применительно к массивам в

Прибайкалье [33] и медно-никеленосным интрузивам [47]. На первый взгляд, таким представлениям противоречит наличие закаленных контактов, свойственных массивам, образовавшимся в результате заполнения полостей. Из этого противоречия можно найти выход, если допустить образование полостей в той или иной части путем растворения слоистых пород флюидными потоками, интенсивная деятельность которых должна предшествовать непосредственному внедрению магм. Этот механизм мог сочетаться с тектоническим развитием полостей и с явлениями непосредственного магматического замещения слоистых толщ с сохранением в интрузивных телах останцов замещаемых пород (ксенолитов) в ненарушенном залегании. Подобные ксенолиты описаны С. А. Гурулевым [33]. Слоистость в ксенолитах (останцах от замещения слоистых толщ) выражена обычно отчетливо и имеет простирание в соответствии с залеганием вмещающих пород. В некоторых случаях слоистость в останцах образует дополнительные синклинальные складки, которые прослеживаются во вмещающих породах.

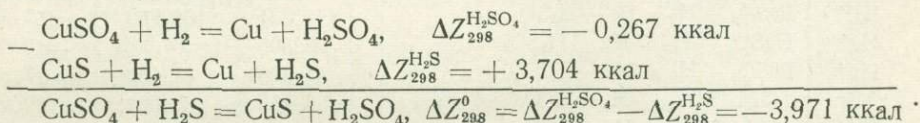
В медно-никеленосных интрузивах [33, 37], залегающих в глинистых, аргиллитовых, песчано-глинистых толщах Сибирской платформы, содержащих сульфатные осадки, фиксируется обогащение внедряющихся ультраосновных магм калием и серой. В результате по высокому содержанию калия эти породы резко отличаются [37] от аналогичных образований других регионов, что минералогически проявляется в наличии во всех типах пород этих массивов фтористого биотита и флогопита. Главным аргументом в пользу подобных представлений является устанавливаемая прямая корреляция между размахом сульфидного медно-никелевого оруденения, связанного с расслоенными интрузивами, и степенью обогащения их серы тяжелым изотопом, которая прямо коррелируется с мерой участия в процессе осадочной (особенно сульфатной) серы.

Изменение тренда дифференциации магматических серий по мере приобретения ими сульфидной медно-никелевой специализации обусловлено, по-видимому, взаимодействием магматических расплавов с ювенильными сероводородными флюидами и с окружающими породами, определившим общее повышение окислительного фона, сопровождаемое эффектом подкисления магм. Показательно в этом отношении присутствие сульфатов в магматических породах. Сульфаты входят в состав минерализации, связанной с сульфидными каплевидными выделениями в плагиоклазовых перидотитах и с телами сплошных сульфидных руд. Некоторые исследователи придают большое значение сульфатам в формировании медно-никелевых месторождений норильского типа: «наличие сульфатных жил вблизи рудоносных интрузий, залегающих в туфолововой толще или терригенных осадках, может служить поисковым признаком на залежи сплошных сульфидных руд» [135, с. 90]. Цитируемыми авторами в норильских месторождениях описаны халькопирит-пирротиновые рудные залежи, которые по простиранью сменяются существенно халькопиритовыми рудами, переходящими затем в пластообразные залежи ангидритов. Эта последовательность отражает важный элемент ликвационной дифференциации рудных магм, которая проявляется на месторождениях не только в общих чертах строения рудных залежей, но и в элементах расслоения рудных капель (округлых выделений сульфидов в зоне плагиоклазовых перидотитов). Эти капли размером до нескольких сантиметров горизонтально расслоены на две части: нижнюю — пирротиновую (с пентландитом) и верхнюю — халькопиритовую, непосредственно переходящую в метасоматические ореолы (окружающие капли сверху), сложенные фтористым биотитом, плагиоклазом, амфиболом и иногда ангидритом. Очевидно, при расслоении рудной магмы халькопиритовый расплав был больше обогащен сульфатом, фтором, калием и другими летучими компонентами и вследствие

этого более подвижен. Метасоматическое оруденение на месторождениях, связанное с отделением от рудных магм летучих компонентов обычно имеет существенно халькопиритовый состав.

Магматизм рассматриваемого типа (I, см. рис. 64) отличается восстановительным режимом, отвечающим примерно магнетит-фаялитовому кислородному буферу (см. рис. 13), с которым принято связывать скаергаардский тренд дифференциации, обусловленный устойчивостью железистых силикатов и отсутствием кристаллизации магнетита даже в сильно железистых магмах. Усвоение сульфатной серы в ходе магматизма норильского типа сопровождалось повышением окислительного фона и восстановлением серы до двухвалентного состояния. Восстановление серы не проходило до конца, как можно судить по спорадическому появлению сульфатной минерализации при раскристаллизации рудных расплавов. Эндогенное образование ангидрита доказывается его закономерными срастаниями с бурой роговой обманкой, ассоциациями с гранатом, халькопиритом, пирротином, магнетитом, кубанитом, миллеритом, пересечениями прожилками пироксена и высокой температурой образования (до 570°), оцененной по методу декрепитации [135].

Усвоение рудными магмами сульфатов слоистых толщ с последующим восстановлением серы должно сопровождаться повышением в них геохимического фона сульфатофильных элементов (возрастанием их химических потенциалов) и появлением в рудах минерализации, не свойственной сульфидному оруденению. Для установления комплекса таких элементов обратимся к расчету относительного химического средства металлов к сульфатному кислороду (относительно сульфидной серы). Оно характеризуется величинами свободной энергии (ΔZ_{298}^0 , ккал) реакций следующего типа:



В расчетах принято газообразное состояние H_2S и H_2SO_4 , чтобы они полностью соответствовали друг другу. Переход к другим фазовым состояниям этих веществ не изменяет полученных соотношений между металлами, так как их количество во всех реакциях одинаково (независимо от степени окисления металла).

Расчеты величин приращения энтальпии и свободной энергии реакций по термодинамическим данным [100, 132, 185] приведены в табл. 34 и 35. В порядке возрастания относительного средства металлов к сульфатному кислороду металлы образуют такой ряд: Hg^{2+} (-16,8), Au^+ (-14,5), Pd^{2+} (-13,4), Ag^+ (-12,1), Cu^+ (-11,6), Cu^{2+} (-4,0), V^{3+} (8,4), Zn^{2+} (9,6), Cd^{2+} (10,0), Sn^{2+} (11,6), Sn^{4+} (13,1), Co^{2+} (16,6), Ni^{2+} (18,4), Pb^{2+} (19,5), Fe^{2+} (21,5), Tl^+ (27,5), Mn^{2+} (30,2), Ti^{2+} (35,7), Y^{3+} (40,2), Al^{3+} (40,3), Yb^{3+} (40,6), Ce^{3+} (41,0), U^{4+} (41,5), Zr^{4+} (43,2), Ti^{4+} (43,6), La^{3+} (43,8), Mg^{2+} (45,1), Be^{2+} (47,4), Ca^{2+} (53,0), Li^+ (60,9), Sr^{2+} (62,5), Cr^{3+} (62,6), Na^+ (68,2), K^+ (68,3), Ba^{2+} (70,1). Эти соотношения металлов наглядно выражены на диаграмме (рис. 70), на которой по оси ординат отложено средство металлов к сульфатам ($\Delta Z_{298}^{\text{H}_2\text{SO}_4}$), а по оси абсцисс — средство металлов к сульфидам ($\Delta Z_{298}^{\text{H}_2\text{S}}$), тогда как относительное средство ($\Delta Z_{298}^{\text{H}_2\text{SO}_4} - \Delta Z_{298}^{\text{H}_2\text{S}}$) характеризуется системой линий с положительным наклоном.

На диаграмме отчетливо выделились наиболее сульфатофильные элементы — барий, калий, натрий, стронций и литий, перечисленные в последовательности понижения их относительного средства к сульфатам. Они должны составлять повышенный геохимический фон интрузивов и сульфидных руд, развивающихся путем замещения слоистых

Таблица 34

Расчет химического сродства металлов к сульфатам (в ккал)

Металл	Реакция	$\Delta H_{298}^{H_2SO_4}$	$\Delta Z_{298}^{H_2SO_4}$	$\Delta Z_{400}^{H_2SO_4}$
Li ⁺	$Li_2SO_4 + H_2 = 2Li + H_2SO_4$	(165,0)	158,160	151,252
Na ⁺	$Na_2SO_4 + H_2 = 2Na + H_2SO_4$	153,728	144,960	136,105
K ⁺	$K_2SO_4 + H_2 = 2K + H_2SO_4$	165,681	156,850	147,931
Cu ⁺	$Cu_2SO_4 + H_2 = 2Cu + H_2SO_4$	2,930	(-0,5)	-3,964
Ag ⁺	$Ag_2SO_4 + H_2 = 2Ag + H_2SO_4$	-6,380	-10,341	-14,342
Au ⁺	$Au_2SO_4 + H_2 = 2Au + H_2SO_4$	(-17,5)	(-22,5)	-27,550
Tl ⁺	$Tl_2SO_4 + H_2 = 2Tl + H_2SO_4$	45,350	40,420	35,441
Be ²⁺	$BeSO_4 + H_2 = Be + H_2SO_4$	108,610	101,760	94,842
Mg ²⁺	$MgSO_4 + H_2 = Mg + H_2SO_4$	133,250	119,760	106,135
Ca ²⁺	$CaSO_4 + H_2 = Ca + H_2SO_4$	165,521	158,035	150,474
Ti ²⁺	$TiSO_4 + H_2 = Ti + H_2SO_4$	85,200	78,803	72,342
Mn ²⁺	$MnSO_4 + H_2 = Mn + H_2SO_4$	77,160	70,763	64,302
Fe ²⁺	$FeSO_4 + H_2 = Fe + H_2SO_4$	43,900	37,491	31,018
Co ²⁺	$CoSO_4 + H_2 = Co + H_2SO_4$	34,660	28,752	22,785
Ni ²⁺	$NiSO_4 + H_2 = Ni + H_2SO_4$	34,700	28,700	22,640
Cu ²⁺	$CuSO_4 + H_2 = Cu + H_2SO_4$	6,450	-0,267	-7,051
Zn ²⁺	$ZnSO_4 + H_2 = Zn + H_2SO_4$	56,750	49,524	42,226
Sr ²⁺	$SrSO_4 + H_2 = Sr + H_2SO_4$	168,846	161,390	153,859
Pd ²⁺	$PdSO_4 + H_2 = Pd + H_2SO_4$	2,200	(-4,0)	-10,262
Cd ²⁺	$CdSO_4 + H_2 = Cd + H_2SO_4$	45,530	38,474	31,347
Sn ²⁺	$SnSO_4 + H_2 = Sn + H_2SO_4$	34,200	(28,560)	22,864
Ba ²⁺	$BaSO_4 + H_2 = Ba + H_2SO_4$	174,331	166,860	159,314
Hg ²⁺	$HgSO_4 + H_2 = Hg + H_2SO_4$	-8,600	(-12,561)	-16,562
Pb ²⁺	$PbSO_4 + H_2 = Pb + H_2SO_4$	41,500	34,460	27,349
Al ³⁺	$1/3Al_2(SO_4)_3 + H_2 = 2/3Al + H_2SO_4$	96,403	88,602	80,723
Cr ³⁺	$1/3Cr_2(SO_4)_3 + H_2 = 2/3Cr + H_2SO_4$	85,733	79,311	72,825
As ³⁺	$1/3As_2(SO_4)_3 + H_2 = 2/3As + H_2SO_4$	(9,50)	(5,00)	-0,455
Y ³⁺	$1/3Y_2(SO_4)_3 + H_2 = 2/3Y + H_2SO_4$	137,067	(122,5)	107,787
In ³⁺	$1/3In_2(SO_4)_3 + H_2 = 2/3In + H_2SO_4$	39,333	31,625	23,839
Sb ³⁺	$1/3Sb_2(SO_4)_3 + H_2 = 2/3Sb + H_2SO_4$	12,867	(7,50)	2,079
La ³⁺	$1/3La_2(SO_4)_3 + H_2 = 2/3La + H_2SO_4$	144,533	(128,0)	111,302
Ce ³⁺	$1/3Ce_2(SO_4)_3 + H_2 = 2/3Ce + H_2SO_4$	139,867	(125,0)	109,985
Yb ³⁺	$1/3Yb_2(SO_4)_3 + H_2 = 2/3Yb + H_2SO_4$	131,867	(118,0)	103,994
Bi ³⁺	$1/3Bi_2(SO_4)_3 + H_2 = 2/3Bi + H_2SO_4$	25,533	(12,50)	-0,663
Ti ⁴⁺	$1/2Ti(SO_4)_2 + H_2 = 1/2Ti + H_2SO_4$	82,700	(75,00)	67,223
Zr ⁴⁺	$1/2Zr(SO_4)_2 + H_2 = 1/2Zr + H_2SO_4$	110,150	(102,5)	94,774
Sn ⁴⁺	$1/2Sn(SO_4)_2 + H_2 = 1/2Sn + H_2SO_4$	19,200	13,860	8,467
U ⁴⁺	$1/2U(SO_4)_2 + H_2 = 1/2U + H_2SO_4$	103,700	(97,00)	90,233

Примечание. В скобках — величины, определенные приблизительно.

толщ с сульфатными осадками. Эта геохимическая специфика норильских интрузивов и руд наглядно проявилась в отношении калия. В табл. 36 дано сопоставление средних составов относительно близких типов пород (безоливиновых габбро и долеритов) различных расслоенных интрузивов [37, 192], которое показывает, что содержание калия в породах норильского типа почти на порядок выше, чем в других расслоенных интрузивах. Этот повышенный геохимический фон калия интрузивов распространяется и на сульфидные руды [23], в которых обычен биотит и обнаружены сульфиды калия — джерфишерит и рисмувит.

Таблица 35

Расчет химического сродства металлов к сульфидам (в ккал)

Металл	Реакция	$\Delta H_{298}^{H_2S}$	$\Delta Z_{298}^{H_2S}$	$\Delta Z_{600}^{H_2S}$	Относительное сродство $\Delta Z_{298}^{H_2SO_4} - \Delta Z_{298}^{H_2S}$
Li ⁺	$Li_2S + H_2 = 2Li + H_2S$	102,400	97,298	92,145	60,862
Na ⁺	$Na_2S + H_2 = 2Na + H_2S$	83,500	76,719	69,870	68,241
K ⁺	$K_2S + H_2 = 2K + H_2S$	97,400	88,519	79,549	68,331
Cu ⁺	$Cu_2S + H_2 = 2Cu + H_2S$	11,134	11,114	11,094	-11,614
Ag ⁺	$Ag_2S + H_2 = 2Ag + H_2S$	2,731	1,679	0,617	-12,020
Au ⁺	$Au_2S + H_2 = 2Au + H_2S$	(-7,50)	(-8,032)	-8,569	-14,468
Tl ⁺	$Tl_2S + H_2 = 2Tl + H_2S$	16,000	12,899	9,767	27,521
Be ²⁺	$BeS + H_2 = Be + H_2S$	50,900	47,443	43,951	54,317
Mg ²⁺	$MgS + H_2 = Mg + H_2S$	79,230	74,661	70,047	45,099
Ca ²⁺	$CaS + H_2 = Ca + H_2S$	109,265	104,989	100,670	53,046
Ti ²⁺	$TiS + H_2 = Ti + H_2S$	47,000	43,114	39,189	35,689
Mn ²⁺	$MnS + H_2 = Mn + H_2S$	42,600	40,584	38,548	30,179
Fe ²⁺	$FeS + H_2 = Fe + H_2S$	19,000	16,005	12,980	21,486
Co ²⁺	$CoS + H_2 = Co + H_2S$	14,800	12,184	9,542	16,568
Ni ²⁺	$NiS + H_2 = Ni + H_2S$	14,000	10,290	6,543	18,410
Cu ²⁺	$CuS + H_2 = Cu + H_2S$	6,610	3,704	0,769	-3,971
Zn ²⁺	$ZnS + H_2 = Zn + H_2S$	44,100	39,957	35,772	9,567
Sr ²⁺	$SrS + H_2 = Sr + H_2S$	108,100	98,919	89,646	62,471
Pd ²⁺	$PdS + H_2 = Pd + H_2S$	13,400	9,386	5,332	-13,386
Cd ²⁺	$CdS + H_2 = Cd + H_2S$	32,500	28,525	24,510	9,949
Sn ²⁺	$SnS + H_2 = Sn + H_2S$	20,464	16,983	13,467	11,577
Ba ²⁺	$BaS + H_2 = Ba + H_2S$	105,400	96,719	87,951	70,141
Hg ²⁺	$HgS + H_2 = Hg + H_2S$	8,900	4,209	0,529	-16,770
Pb ²⁺	$PbS + H_2 = Pb + H_2S$	19,000	14,949	10,851	19,514
Al ³⁺	$1/3Al_2S_3 + H_2 = 2/3Al + H_2S$	52,667	48,320	43,929	40,282
Cr ³⁺	$1/3Cr_2S_3 + H_2 = 2/3Cr + H_2S$	20,013	16,663	13,280	62,648
As ³⁺	$1/3As_2S_3 + H_2 = 2/3As + H_2S$	8,473	5,408	2,312	-0,408
Y ³⁺	$1/3Y_2S_3 + H_2 = 2/3Y + H_2S$	87,000	82,324	77,601	40,176
In ³⁺	$1/3In_2S_3 + H_2 = 2/3In + H_2S$	23,000	18,843	14,654	12,777
Sb ³⁺	$1/3Sb_2S_3 + H_2 = 2/3Sb + H_2S$	7,567	4,354	1,109	3,146
La ³⁺	$1/3La_2S_3 + H_2 = 2/3La + H_2S$	89,047	84,208	79,321	43,792
Ce ³⁺	$1/3Ce_2S_3 + H_2 = 2/3Ce + H_2S$	90,000	84,074	78,088	40,926
Yb ³⁺	$1/3Yb_2S_3 + H_2 = 2/3Yb + H_2S$	80,580	77,424	74,236	40,576
Bi ³⁺	$1/3Bi_2S_3 + H_2 = 2/3Bi + H_2S$	6,306	4,101	1,874	8,399
Ti ⁴⁺	$1/2TiS_2 + H_2 = 1/2Ti + H_2S$	35,000	31,412	27,788	43,588
Zr ⁴⁺	$1/2ZrS_2 + H_2 = 1/2Zr + H_2S$	62,950	59,295	55,604	43,205
Sn ⁴⁺	$1/2SnS_2 + H_2 = 1/2Sn + H_2S$	4,850	0,773	-3,344	13,087
U ⁴⁺	$1/2US_2 + H_2 = 1/2U + H_2S$	58,434	55,534	52,605	41,466

Расслоенные интрузивы, с которыми связаны медно-никелевые сульфидные руды, широко варьируют по количественному соотношению основных и ультраосновных пород, входящих в их состав. Увеличение в массивах доли ультраосновных пород прямо коррелируется с повышением в сульфидных рудах содержания никеля относительно меди (Ni/Cu отношение). Известны примеры массивов, образующих ряд от чисто габброидных, не содержащих оливиновые разности, с которыми связаны медные месторождения, до гипербазитовых массивов, с которыми связаны существенно никелевые сульфидные месторождения.

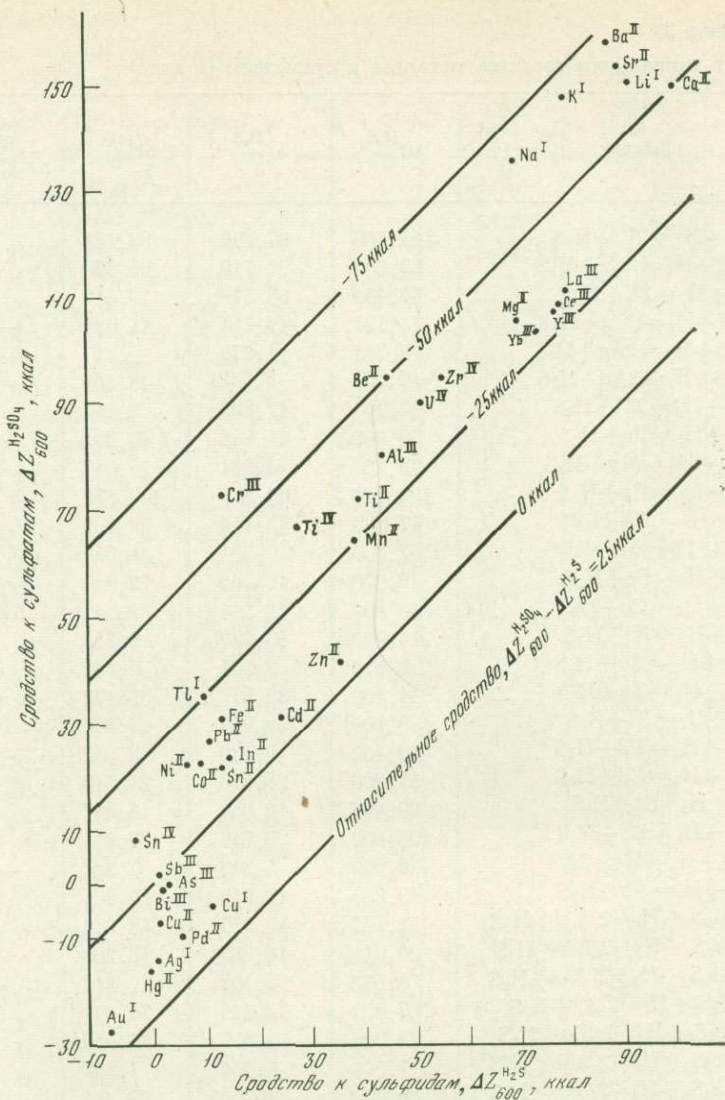


Рис. 70. Диаграмма химического средства металлов к сульфидам и сульфатам при повышенной температуре ($T=600^\circ\text{K}$)

Этому ряду соответствуют расслоенные массивы хромитовой (и отчасти платиновой) доминирующей металлогенической специализации с выдержанным скаергаардским трендом дифференциации: Скаергаард (Гренландия) — Бушвелд (Африка) — Стиллуотер (США) — Великая Дайка (Африка) — Дун и Ред Хиллз (Новая Зеландия), Даврос (Ирландия). Массивы перечислены в порядке возрастания основности пород, соответствуя базальтовым, пикритовым, перидотитовым средним составам. Соответственно в массивах усиливается роль хромитового оруденения. Дискуссионно помещение в этот ряд собственно ультраосновных (дунит-гарцбургитовых) массивов (Дун, Ред Хиллз, Лизард, Даврос), не связанных с платформенным и субплатформенным режимами, как все остальные расслоенные интрузивы, а залегающих в подвижных эвгеосинклинальных поясах. Однако элементы расслоенности отмечались в этих массивах рядом авторов [192].

Усиление щелочности приводит к развитию титаномагнетитовой и затем апатитовой минерализации в расслоенных массивах. Специфиче-

Таблица 36

Средний химический состав (приведен к 100%) безоливиновых габбро расслоенных интрузивов Норильского района (1) и долеритов их закаленных фаций (2) в сопоставлении с долеритами и микрогабброидами Бушвельдского (3 и 4), Стиллутерского (5) и Скаергаардского (6) расслоенных массивов

Оксиды	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	48,21	49,83	50,58	51,53	50,97	48,52
TiO ₂	1,09	1,35	0,66	0,34	0,45	1,18
Al ₂ O ₃	15,64	15,98	15,24	18,70	17,74	17,38
Fe ₂ O ₃	3,57	3,70	1,04	0,28	0,26	1,33
FeO	7,55	8,03	10,08	9,05	9,94	8,52
MnO	0,17	0,17	0,23	0,47	0,15	0,16
MgO	8,14	7,57	8,31	6,85	7,75	8,70
CaO	12,31	9,89	11,31	10,97	10,53	11,49
Na ₂ O	2,07	1,98	2,24	1,58	1,88	2,39
K ₂ O	1,09	1,27	0,19	0,14	0,24	0,25
P ₂ O ₅	0,16	0,23	0,12	0,09	0,09	0,08

№ состава	Формульные коэффициенты										$\Delta Z_{298}^{H_2O}$, ккал
	K	Na	Ca	Mg	Mn	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ti	Al	Si	
1	0,403	1,220	4,016	3,687	0,037	1,926	0,807	0,240	5,612	14,707	1,410
2	0,473	1,129	3,203	3,404	0,036	2,020	0,837	0,291	5,679	15,090	2,007
3	0,073	1,309	3,653	3,744	0,054	2,545	0,218	0,145	5,416	15,286	2,199
4	0,037	0,894	3,488	3,023	0,107	2,236	0,036	0,072	6,547	15,331	2,074
5	0,072	1,081	3,368	3,457	0,036	2,486	0,035	0,090	6,224	15,254	2,142
6	0,072	1,379	3,702	3,902	0,036	2,141	0,290	0,254	6,171	14,647	2,309

ские черты массивов повышенной щелочности усматриваются уже в дунит (оливинит)-пироксенитовом поясе Урала, представленном многофазными интрузивами, который является титаномagnetитовым по доминирующей металлогенической специализации [39, 141].

В общем все разнообразие первично-расслоенных интрузивов [10] укладывается в главные их типы, перечисленные ниже в порядке возрастания щелочности: гипербазитовые и габбро-гипербазитовые (I, см. рис. 64) — гипербазит-габбро-анортозитовые и габбро-сиенитовые (I—Ia) и нефелин-сиенитовые (Iб—Iв).

Специфика интрузивного толеитового магматизма принципиально изменяется при переходе к глубинным зонам его развития, к плутоническим фациям, расположенным в глубоко эродированных докембрийских структурах. Это изменение характеризуется исчезновением контрастных ритмических ассоциаций и усилением в его развитии анортозитовой тенденции с соответствующим сокращением до полного исчезновения меланократовых образований и особенно гипербазитов.

Примером расслоенного интрузива, относительно глубинного по геологической позиции, как отмечалось, может служить Бушвельд. В его составе более широко, чем в других расслоенных интрузивах, распространены анортозиты, лейкократовые габброиды и другие плагиоклазовые разновидности пород, в том числе ультраосновные и хромитовые. Этот массив по существу является переходным к анортозитовым массивам более глубинных плутонических фаций.

В общем намечаются [78] три фации глубинности, отражающие последовательное изменение условий залегания и ассоциации анортозитов (табл. 37). Контрастные ассоциации анортозитов свойственны малоглу-

Таблица 37

Главные типы анортозитов, выделяющиеся по фациям глубинности

Фация глубинности	Условия залегания	Ассоциация	Дополнительные интрузивы	Примеры массивов, литературный источник
I	Слои в стратиформных интрузивах, дайки, штоки, эффузивные формы	Анортозиты (анортитовые, битовнитовые, лабрадоровые), в том числе оливиновые, нориты, троктолиты, габбро, дуниты, оливиниты	Гранофиры	Вулканиты Камчатки [38] Ангашанский [12] Лукинда [142] Бушвельд [192]
II	Крупные дискордантные массивы с элементами полосчатого строения	Анортозиты (битовнитовые, лабрадоровые), нередко с оливином, габбро, оливиновые габбро, нориты, троктолиты, рудные ультрабазиты	Субщелочные граниты и рапакиви	Коростеньский, Салминский [12]
III	Крупные конкордантные массивы зонального строения	Анортозиты (лабрадоровые и андезиновые), габбро-анортозиты, нориты, магнетитовые и ильменитовые габбро и ультрабазиты, плагиоклазированные породы	Мангериты и граносиениты, богатые цирконом	Джугджурский [68], Адирондакский

бинной фации I. В более глубинных (плутонических) фациях анортозиты получают мощный размах, становясь преобладающими породами в крупных интрузивах, причем намечаются постепенные переходы их к лейкократовым и мезократовым габброидам. Ряд фаций глубинности (см. табл. 37) отвечает последовательному понижению температуры образования анортозитов: $I \gg II > III$, уменьшению номера составляющего их плагиоклаза от анортита и битовнита до лабрадора (и андезина), исчезновению из состава пород оливина, который характерен только для анортозитов I и II фаций. В фации III развиты процессы замещения плагиоклазом мезократовых габброидов в пределах массивов и в окружающих породах (анортозитизация). При увеличении глубинности возрастает роль флюидного давления, понижающего температуру кристаллизации магм и влияющего на направление магматической эволюции. Это влияние раскрывается на основе анализа экспериментальных данных по флюидному плавлению породообразующих минералов. Каждый компонент флюидов (H_2O , CO_2 , HF, HCl и т. д.) оказывает специфическое влияние на состав магматической эвтектики, приводя к обогащению ее теми минералами, на температуру плавления которых он оказывает наибольшее воздействие [86, 88], что оценивается по величине производной dT/dP_F , где T — температура плавления минерала, соответствующего данному нормативному миналу в расплаве, P_F — парциальное давление данного флюидного компонента. Например, по отношению к водному компоненту породообразующие минералы дают следующий ряд (в порядке возрастания dT/dP_{H_2O}): пироксен — оливин — кварц — альбит — анортит — нефелин. Каждый минерал в этом ряду должен вытесняться впереди стоящими минералами из эвтектических составов магм под воздействием на них водного давления. Следовательно, в магматических системах, находящихся под флюидным воздействием, минералы с наибольшими величинами dT/dP_F должны вытеснять остальные минералы, определяя общую тенденцию магматических пород к мономинеральному составу. Этим магматические (флюидно-силикатные) системы принципиально отличаются от «сухих» силикатных

систем, в которых мономинеральные составы отвечают наиболее высоким температурам плавления. В приведенном ряду минералов наиболее высокой величиной dT/dP_{H_2O} характеризуется нефелин, который в водных щелочных магмах вытесняет полевые шпаты и пироксены с образованием почти мономинеральной нефелиновой породы — уррита.

Для объяснения генезиса других широко распространенных мономинеральных пород — анортозитов — основное значение имеют эвтектические соотношения между плагиоклазом и темноцветными минералами (оливином и пироксеном). По величине dT/dP_{H_2O} минералы образуют ряд: пироксен < оливин << плагиоклаз, согласно которому при возрастании водного давления эвтектика смещается в лейкократовую область. Это смещение было исследовано экспериментально [195], но определились нереально высокие давления воды, необходимые для достижения анортозитовых составов. Очевидно, эффект водного давления был усилен в природных условиях восстановленным составом флюидов и подщелачивающим влиянием других компонентов, смещающих эвтектические составы магм в сторону плагиоклаза в соответствии с принципом кислотно-основного взаимодействия компонентов [61]. Об эвтектичной природе анортозитов рассматриваемого типа свидетельствует их очень устойчивый состав, выдержанный нередко на громадных площадях.

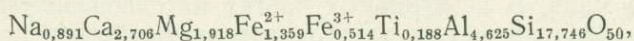
Второй вопрос касается механизма достижения магмами лейкократового состава. Кристаллизационная дифференциация и ликвация в данном случае не играли заметной роли, так как в ассоциацию с анортозитами (II—III, см. табл. 37) не входят меланократовые породы в соответствующем количестве, как в расслоенных интрузивах (I, см. табл. 37). Компоненты, избыточные по отношению к анортозитовой эвтектике, по-видимому, выносились из магмы трансмагматическими флюидами. К этому выводу приводят наблюдения над взаимоотношениями пород, составляющих массивы. Например, в Джугджурском комплексе [68] грубозернистые анортозиты слагают центральные части массивов, а к краям они постепенно сменяются более мелкозернистыми разновидностями, приближающимися по составу к норитам и габбро-норитам офитовой структуры. Эти соотношения указывают на первоначальный габбровый состав магм. В центральных частях массивов вследствие медленной кристаллизации магма длительно взаимодействовала с потоками флюидов, изменяя состав в направлении обогащения его плагиоклазом, с приближением к анортозитовой эвтектике.

Рудная минерализация в связи с анортозитами представлена ильменитом, титаномагнетитом, магнетитом и апатитом и приурочена к участкам относительно меланократовых пород в анортозитах (габброидам и габбро-пироксенитам). Рудоносность магматических комплексов, содержащих анортозиты, изменяется при увеличении их глубинности (I—III). При этом в породах понижается значение никеля, хрома, титана, меди, кобальта и ванадия, увеличивается роль фосфора, циркония, скандия, бария, что отражает общий процесс флюидного подщелачивания магматических расплавов.

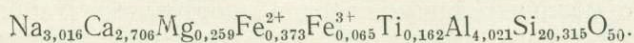
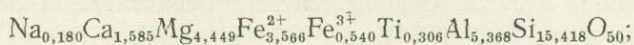
В заключение обзора магматических серий типа I (см. рис. 64) подчеркнем, что все их разновидности — ультраосновные, основные, средние и кислые известны как в интрузивном, так и в эффузивном залегании.

Ультраосновные вулканические породы этого формационного ряда описаны под названием перидотитовых коматитов в образованиях ранних стадий развития древних эвгеосинклиналей. В статье В. А. Баскиной [7] суммируются их характерные особенности: последовательное напластование протяженных потоков, нередко с подушечными текстурами, с неравномерно развитыми (тонкими в подошве и мощными в кровле) зонами закалки и шлаковыми корками. Эти потоки переслаиваются

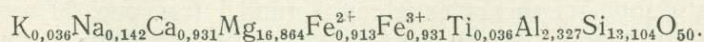
с туфами аналогичного состава с гравитационной сортировкой (в них выделяются горизонты лапиллей и вулканических бомб). Широко развиты стекловатые разновидности с дендритообразными кристаллами магнезиального оливина (структура спенифекс). По химизму перидотитовые коматиты близки к средним составам гарцбургитов [131]. Для примера приведем составы (в вес.%) таких пород субвулканического силла Катиник в Австралии (первая цифра) и излившегося потока Манро в эвгеосинклинальном поясе Абитибви в Канаде (вторая цифра): $\text{SiO}_2=41,5-44,0$; $\text{TiO}_2=0,3-0,2$; $\text{Al}_2\text{O}_3=3,3-6,6$; $\text{Fe}_2\text{O}_3=3,5-4,1$; $\text{FeO}=8,1-3,7$; $\text{MgO}=42,0-38,0$; $\text{CaO}=1,1-2,9$; $\text{Na}_2\text{O}=0,09-0,22$; $\text{K}_2\text{O}=0,02-0,13$. В породах отмечается незначительная сульфидная минерализация. В общем гипербазитовые вулканические комплексы такого состава редки и мало изучены. Шире распространены титанистые ультраосновные породы типа меймечитов в ассоциации со щелочными породами, которые относятся к иным формациям (Ia—Iв, см. рис. 64). Однако их обнаружение имеет большое геологическое значение, окончательно доказывая ортомагматическую природу альпинотипных гарцбургитов, которые раньше в эвгеосинклинальных поясах наблюдались только в интрузивном [46, 146, 148 и др.] или тектонически перемещенном залегании. Перидотитовые коматиты в докембрийских эвгеосинклинальных поясах залегают совместно с магнезиальными толентовыми базальтами (глиноземистыми и бедными щелочами), образуя с ними контрастные ассоциации. Предполагается [78, 92], что происхождение подобных контрастных ассоциаций связано с собственно магматической дифференциацией, с ликвацией магм промежуточного коматитового состава на ультраосновную и основную магмы при воздействии на магматические очаги водородных флюидов. Подобная дифференциация, по видимому, аналогична магматическому расслоению в габбро-гипербазитовых интрузивах контрастного сложения. Базальтовые магмы в коматитовых офиолитовых поясах дифференцируются по скаергаардскому типу (с очень быстрым накоплением железа), но при железистости 50% и выше происходит их расщепление на основной и кислый расплавы. Например, толентовые натриевые базальтоиды докембрийского офиолитового пояса Абитибви в Канаде [159]:



характеризуются явными текстурами расщепления на пироксенит-базальтовую и липаритовую фазы:



Кислая порода образует округлые каплевидные выделения (вариоли) в основной породе. Признаки ее ликвационного происхождения суммированы в специальной работе [158]. Стекловатые лавы перидотитовых коматитов офиолитового пояса Абитибви характеризуются следующей формулой:



Щелочные породы формационных типов Ia, Ib и Iв (см. рис. 64), нередко связаны с толентовыми (пижонитовыми) базальтами промежуточными разновидностями, к которым относятся оливновые толентовые базальты повышенной щелочности. Щелочной уклон в базальтах сопровождается появлением в них глубинных включений ультраосновных пород (нодулей), которые характерны для всех щелочных серий вулканических пород (щелочных базальтов, трахибазальтов, тефритов, базанитов, нефелинитов, фонолитов и др.). С переходом пород к щелочным сериям в них значительно возрастает содержание

галогенов и особенно фтора, фосфора, урана, тория, редких земель, бериллия [24], повышается степень окисления железа. Щелочные серии отличаются большей ролью калия относительно натрия, но в них, как и в толеитовых сериях, отношение K_2O/Na_2O неуклонно повышается по мере эволюции магматических очагов и «созревания» соответствующих геотектонических структур. Десилицированность, свойственная щелочным сериям, связана, по-видимому, с взаимодействием расплавов с ультраосновными породами, главным образом в мантии и в меньшей мере в земной коре (с магнезиальными мраморами и гипербазитами). По данным табл. 26, основность магнезиального оливина (Mg_2SiO_4 , $\Delta Z_{298}^{H_2O} = 4,00$ ккал) значительно выше, чем плагиоклаза ($CaAl_2Si_2O_8$, $\Delta Z_{298}^{H_2O} = 1,45$ ккал) и пироксена ($CaMgSi_2O_6$, $\Delta Z_{298}^{H_2O} = 1,55$ ккал). Близкими к оливину характеристиками основности обладают магнезиальные карбонаты (доломит, магнезит). Из этих соотношений следует, что при взаимодействии базальтоидных магм (представленных нормативными плагиоклазом, оливином и пироксеном) с ультраосновным (оливиновым) веществом мантии вследствие кислотно-основного взаимодействия компонентов [61] в магмах должен проявляться щелочной уклон в сторону фельдшпатоидных пород I—Ia—Ib—Iv (см. рис. 64). Главным механизмом этого взаимодействия является, по-видимому, замещение ультраосновных пород магмами при зарождении и разрастании глубинных магматических очагов, которое стимулируется усилением флюидной активности. Петрографическим признаком этого процесса может считаться то, что переход от толеит-базальтового к щелочно-базальтовому магматизму сопровождается появлением в породах включений ультраосновных пород (нодулей). Среди нодулей встречаются пироповые перидотиты и эклогиты, что определенно указывает на мантийную природу этих процессов. Переход от толеит-базальтового вулканизма, имеющего обычный линейный трещинный (рифтогенный) характер, сопровождается образованием вулканов центрального типа, что также свидетельствует в пользу зарождения и развития глубинных, более локализованных очагов. Трубочатые формы залегания типичны для проявления щелочного магматизма в субвулканической и интрузивной фациях. В вулканах центрального типа на ранних стадиях нередко сохраняется толеитовый характер излияний, сменяющийся затем щелочным. Это обычная последовательность в развитии вулканизма на океанических островах (Гавайские острова и др.), сложенных в основании толеит-базальтовыми сериями, которые перекрываются щелочными сериями вулканических пород. На островных дугах прослеживается аналогичная последовательность, и толеит-базальтовые офиолитовые пояса могут перерастать в щелочно-базальтовые, что обычно сопровождается заложением и развитием параллельных поясов толеит-базальтового магматизма с океанической стороны (смещением толеит-базальтового магматизма в сторону океанической впадины). В результате возникают парные, примерно одновозрастные пояса толеит-базальтового (со стороны океана) и щелочно-базальтового магматизма (со стороны континента). Подобные парные пояса пермского и мелового возраста описаны Г. Чаллис в Новой Зеландии [148], которой составлена схема (рис. 71). На схеме видно различие толеитовых и щелочных базальтов парных поясов по содержанию и составу щелочных металлов: увеличение содержания щелочей при переходе от толеитовых к щелочным базальтам происходит за счет калия, тогда как по содержанию натрия породы аналогичны. В поясах подобного типа в ассоциацию с базальтами могут входить гипербазиты, но в толеит-базальтовых поясах последние представлены дунит-гарцбургитовыми хромитоносными комплексами, а в щелочно-базальтовых поясах развиты дунит-верлитовые [46] или дунит-клинопироксенитовые [141] комплексы с титаномagnetитовым оруденением.

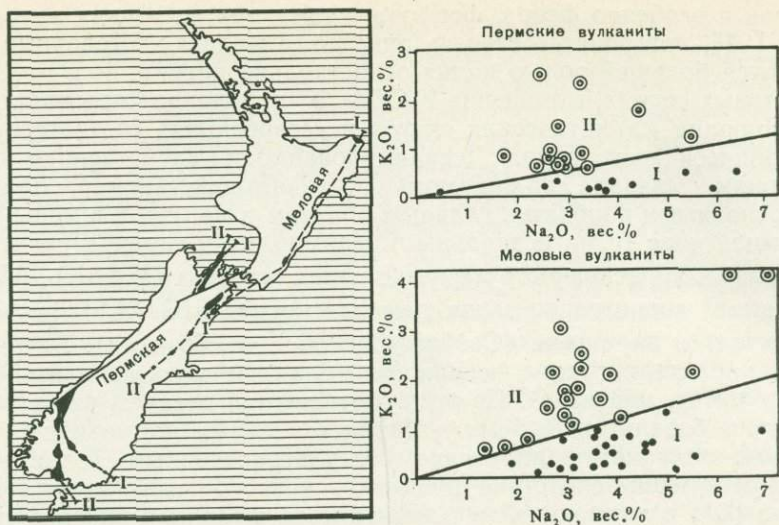


Рис. 71. Вулканические пояса Новой Зеландии пермского и мелового возраста и характеристика составляющих их основных вулканических и субвулканических пород по содержанию щелочей [148].

I — толеитовые базальты, спилиты, дунит-гарцбургитовые хромитонесущие интрузивы (офиолитовый альпийнотипажный комплекс); *II* — лейкократовые и щелочные базальты и оливинит-клинопироксенитовые интрузивы с титаномagnetитовым оруденением

Никеленосные габбро-пироксенитовые комплексы этого типа нередко расслоены на нижнюю (оливинит-клинопироксенитовую) и верхнюю (габброидную) части. К верхней части может приурочиваться титаномagnetитовое оруденение, что отражает соотношения рудоносных типов пород, представленные на схеме (см. рис. 67). В дунит(оливинит)-клинопироксенитовых комплексах сульфидное оруденение также тяготеет к оливиновым пироксенитам, но может полностью вытесняться здесь титаномagnetитовым оруденением, как в дунит(оливинит)-пироксенитовом поясе Урала [39]. Щелочная обстановка способствует усилению окислительных процессов и экспансии окисного титаномagnetитового типа оруденения.

Главная особенность магматической эволюции толеит-базальтовых серий (очень интенсивное накопление железа, титана, ванадия) с переходом к щелочным сериям вначале сохраняется и может даже усиливаться, а затем с переходом к щелочным сериям калиевого типа в значительной мере редуцируется. Эти соотношения наглядно изображены на схеме (рис. 72), обобщающей петрохимические данные по толеит-базальтовой (*I*), трахитовой (*Ia*), с натриевым (*I-Na*) и калиевым (*I-K*) уклонами и по липарит-андезитовой (*II*) сериям. На схеме видны близость толеитовой и щелочной серий по типу изменения Mg/Fe отношения и принципиальное отличие их от андезитовой серии, в породах которой это отношение изменяется в более узких пределах. Однако в щелочных породах калиевого ряда (шошониты, тристаниты, латиты, калиевые трахиты, лейцитовые породы) Mg/Fe отношение не так мало, как в породах натриевого ряда. Кали-натриевое отношение начинает повышаться уже с переходом от толеитовых к щелочным сериям, как подчеркивалось выше (см. рис. 71). В современных неоген-четвертичных вулканических проявлениях оно возрастает с переходом от океана и островных дуг в континентальную область, коррелируясь с погружением под континент очагов землетрясений [126]. Следовательно, калиевая тенденция щелочного магматизма связана с увеличением глубинности его зарождения. Литостатическое давление (давление на твердые

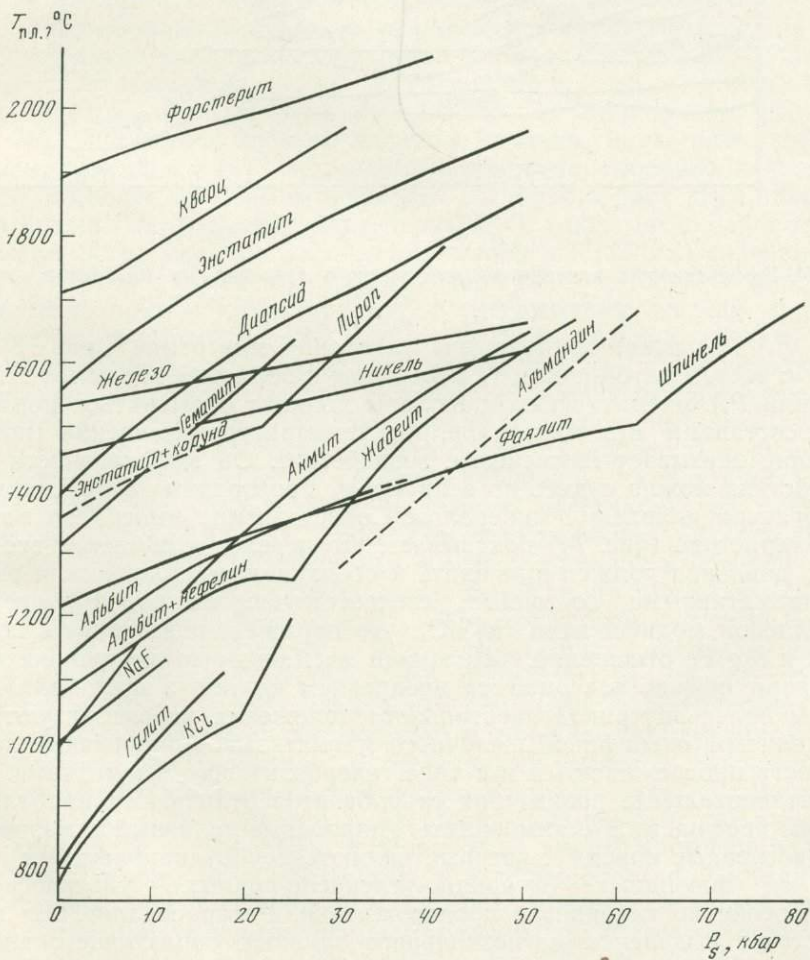
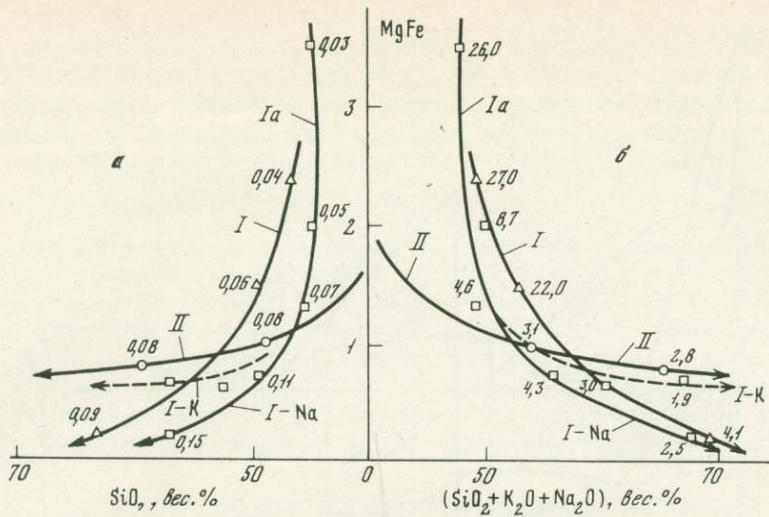


Рис. 72. Магматические серии горных пород

I — толеитовый базальт — ферроандезит (исландит) — пантеллерит; Ia — пикрит — щелочной базальт — трахиандезит — трахит; I-Na — натриевый ряд, I-K — калиевый ряд; II — базальт — андезит — липарит. Цифры — атомные отношения: Na : K (a) и (Na+K) : Si (б)

Рис. 73. Температура плавления минералов при различном литостатическом давлении

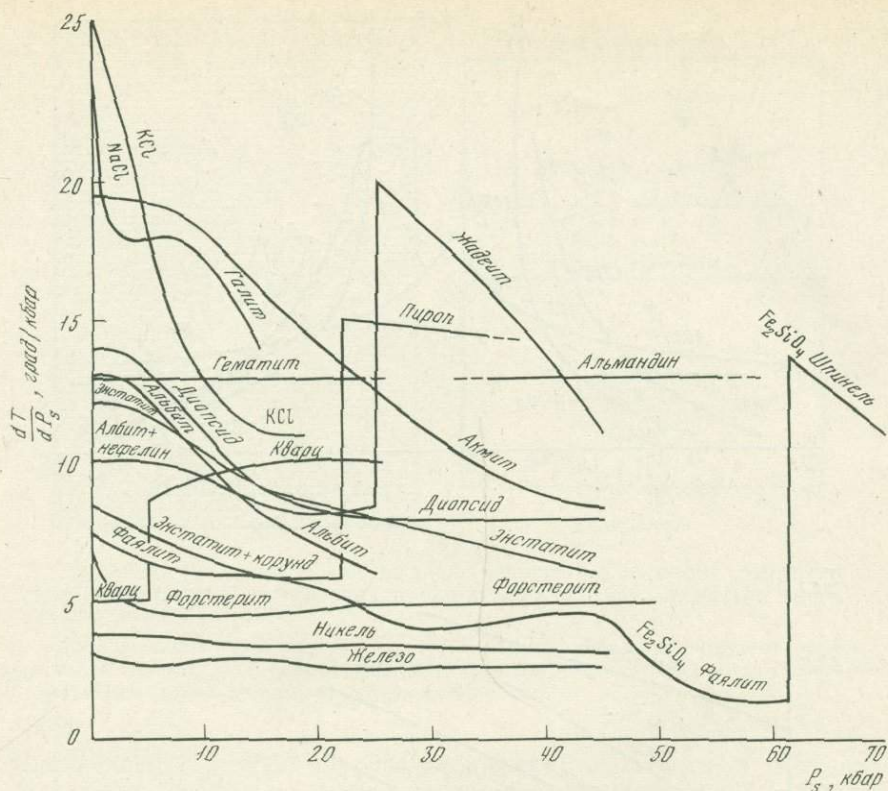
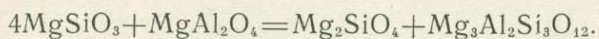


Рис. 74. Эффективность влияния литостатического давления на плавление минералов

фазы P_s) повышает температуры плавления минералов (рис. 73). Поэтому с ростом глубинности (с переходом к областям все более высоких значений P_s) магматические расплавы должны обогащаться нормативными составами тех минералов, на температуру плавления которых давление оказывает наименьшее воздействие. Об эффективности этого воздействия можно судить по величинам производных dT/dP_s , где T — температура плавления минералов. Сопоставление минералов по этой характеристике (рис. 74) показывает, что переход к областям все большего давления должен приводить к обеднению магматических расплавов нормативными составами, соответствующими жадеиту, гранату, шпинелевой модификации Fe_2SiO_4 , что отражает повышение в породах K/Na и Mg/Fe отношений. Щелочной магматизм во внутренних частях платформ обычно завершается внедрением калиевых щелочных пород. Рифты более внутриконтинентального положения характеризуются более калиевой спецификой щелочного магматизма. Аналогичные закономерности прослеживаются и в типе гипербазитового магматизма. Внутриконтинентальные проявления гипербазитов отличаются наиболее калиевым профилем. Это кимберлиты (пироповые калиевые алмазоносные ультраосновные породы), которые являются субвулканическими производными флюидных (фторидно-углекисло-водных) ультраосновных магм, особенно глубинного происхождения. Раскристаллизация их начинается с выделения магнезиального оливина, образующего крупные порфиоровидные выделения. Это сближает кимберлиты с хромитоносными альпинотипными гипербазитами, в которых магнезиальный оливин также слагает наиболее ранние порфиоровидные выделения [171]. Кроме того, эти породы, а также близкие к кимберлитам пироповые перидотиты сближает повышенное содержание хрома. Это общая геохимиче-

ская особенность наиболее магнезиальных гипербазитов. Однако кимберлиты и пироповые перидотиты, с одной стороны, и дунит-гарцбургитовые шпинелевые хромитоносные породы — с другой, относятся к разным фациям глубинности, граница между ними — реакция, определяющая устойчивость парагенезиса энстатита со шпинелью [163]:



Этой реакцией фиксируется верхний по давлению предел устойчивости шпинель-энстатитовых перидотитов (гарцбургитов), соответствующий приблизительно 26—30 кбар при температуре 1100—1300°С. При более высоком давлении устойчивы породы с парагенезисом пироба и форстерита (пироповые перидотиты и кимберлиты), относящиеся к фации пироповых перидотитов, которая подразделяется на субфации графитоносных и алмазонасных гипербазитов, граница между которыми характеризуется равновесием графит=алмаз (давление порядка 40 кбар при $T=1100^\circ\text{C}$).

Развитие гипербазитового магматизма в фациях пироповых и шпинель-энстатитовых перидотитов существенно различно. Собственно пироповые перидотиты образуют небольшие интрузивные тела так называемого платформенного типа и включения в кимберлитах. При сходном содержании кремнезема пироповые перидотиты отличаются от шпинель-энстатитовых перидотитов по содержанию других породообразующих окислов и элементов-примесей, что характеризуется графиком (рис. 75). Они богаче хромом, железом, титаном, цирконием, гафнием, ниобием, танталом [54], щелочными металлами, особенно калием, рубидием, и беднее магнием и никелем. Гипербазиты этих двух принципиально различных формаций характеризуются также неодинаковыми парагенетическими связями химических элементов [27]. Особенно интересно различное поведение хрома, содержание которого в пироповых перидотитах прямо коррелируется с содержанием железа и титана (в породах и в минералах [27, с. 227—230]), тогда как в шпинель-энстатитовых перидотитах, типичных для альпинотипных дунит-гарцбургитовых ассоциаций, отчетливо прослеживаются обратные корреляции этих элементов (богаты хромом только крайне магнезиальные члены магматических серий, бедные титаном). Это различие обусловлено более восстановительным режимом и высоким давлением, характеризующими фацию пироповых перидотитов. Частичное восстановление хрома до двухвалентного состояния способствует вхождению его совместно с двухвалентным железом и титаном в состав оливина, в котором содержание хрома достигает десятых долей процента (в кимберлитовых породах и в пироповых перидотитах). Однако главным фактором является давление, стабилизирующее в ультраосновных расплавах атомные структуры с шестерной координацией алюминия, что способствует замещению его хромом с одновременным усилением феррофильности расплавов. Отражением этих соотношений в минералогии глубинных пород является развитие хромистых магнезиальных гранатов, относящихся к пироп-кноррингитовой серии, хромистых дунитов и многие другие особенности [130 и др.]. Несмотря на общий повышенный геохимический фон гранатовых гипербазитов в отношении хрома, хромитовые месторождения в связи с ними неизвестны, т. е. геохимическая и металлогеническая специализации пород не совпадают. Пироповые гипербазиты и связанные с ними основные породы (эклогиты) наиболее глубинной субфации алмазонасны, а в менее глубинной субфации содержат графит. Переход от кимберлитов к кимберлитоподобным породам, не содержащим алмазы (ингилитам), связан с усилением редкометалловой, урановой, ториевой минерализации (пирохлора, луешита, циркона, апатита и др.) и понижением общего геохимического фона хрома. При этом исчезает гранат пироп-кноррингитового ряда (показатель возможной ал-

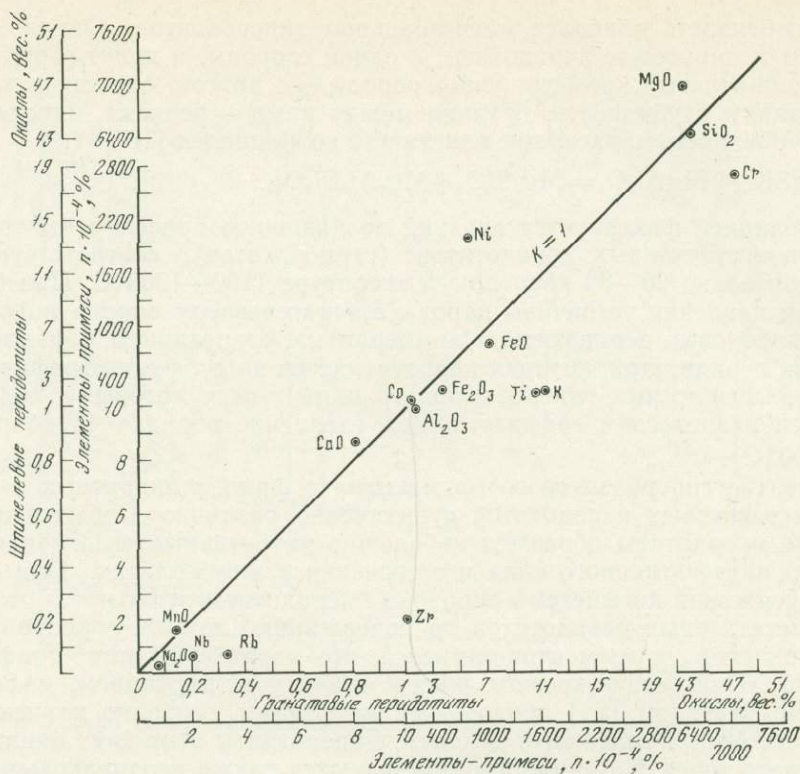
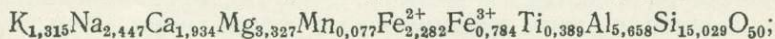
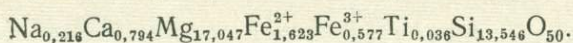


Рис. 75. Соотношение составов пироповых и энстатит-шинель-энстатитовых перидотитов при одинаковом содержании SiO_2 (43,67 и 43,23 вес.%) по результатам подсчета средних содержаний [27]

мазюности пород [128, 130]), возрастает роль первичных (магматических) карбонатов. Все эти признаки намечают щелочную тенденцию изменения ультраосновных пород, которая коррелируется с усилением кислотности флюидов, в которых возрастает роль фтора и углекислоты. Это изменяет порядок раскристаллизации ультраосновных магм (в ингилитах обычные ранние выделения клинопироксена, которые не встречаются в алмазосных эклогитах). Усиление щелочной фельдшпатоидной тенденции в породах (I—Iv, см. рис. 64) характеризуется вообще повышением роли клинопироксена, вытесняющего вначале бескальциевый пироксен, а затем оливин, чему соответствует следующий ряд пород: толентовый базальт — щелочной (точнее, субщелочной) базальт — базанит — тефрит. Фракционирование клинопироксена намечает гоморомную тенденцию развития щелочного магматизма в сторону пород, все более богатых полевыми шпатами и фельдшпатоидами (трахитов, фонолитов, нефелинитов). Кристаллизационная дифференциация отражает последовательное изменение состава магм, являясь фактором непрерывности развития рассматриваемых магматических серий (Ia—Iv, см. рис. 64). Контрастные ассоциации пород возникают, по-видимому, в результате жидкостного расщепления магм (ликвации). Пример такой ликвации был описан в неоген-четвертичных стекловатых щелочных базальтах (тефритах) Приморья [138]. Базальты обогащены фтором ($F=0,14\%$), содержат округлые выделения фонолитового стекла ликвационного происхождения с еще более высоким содержанием фтора ($F=0,19\%$). Составы пород характеризуются их формулами:



В этих щелочных базальтах, как обычно, содержатся округлые включения (нодулы) ультраосновных пород — лерцолитов:



Таким образом, в целом лава щелочного базальта отвечает сочетанию трех пород: лерцолит — тефрит (стекло) — фонолит (стекло). Поскольку тефритовая и фонолитовая фазы представлены стеклами, ликвационное их происхождение несомненно. Лерцолитовые включения принято рассматривать в качестве отторженцев мантийного вещества, связанных с выплавлением базальтового расплава [130]. Однако не исключена возможность того, что округлые нодулы лерцолитов отчасти представляют ликвационные обособления ультраосновной магмы, возникшие в глубинных условиях. Возможность подобного рода магматического расщепления была доказана еще в 1937 г. Д. П. Григорьевым и его сотрудниками [30], которыми было осуществлено расслоение однородного магнезиального щелочного расплава, богатого фтором (система $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CaF}_2$), на жидкие фазы, близкие по составу к сиениту, миссуриту и перидотиту. Эта впервые полученная путем ликвации контрастная ассоциация пород типична для расслоенных интрузивов щелочного типа. Экспериментами подчеркивается важность ликвационной дифференциации в образовании контрастных ассоциаций пород, характерных не только для вулканических образований, но и для щелочных расслоенных интрузивов с ультраосновными породами.

Тефрит-фонолитовое магматическое расщепление на диаграмме (рис. 76) сопоставляется с рассмотренным выше расщеплением толеитовый меланократовый базальт — липарит, описанным в офиолитовой формации Абитиби в Канаде [158, 159]. Фонолитовое стекло отличается значительно более высоким отношением натрия к калию по сравнению со стекловатым базальтом. Фонолитовое отщепление должно повышать калийность $[\text{K}/(\text{K}+\text{Na})]$ базальтовых магм. Контрастные ассоциации фонолитов и щелочных базальтов могут быть связаны с подобного рода ликвационным обособлением фонолитовой магмы. Имеются представления об аналогичном ликвационном генезисе малоглубинных габбро-сиенитовых ассоциаций. Примечательна в этом отношении работа А. Р. Филпоттса и С. Ходгсона [187], которыми были описаны сферические обособления (оцелли) сиенитов в дайках камптонитов. Предположение о ликвационном их происхождении было проверено экспериментально упомянутыми авторами путем плавления породы промежуточного состава под давлением воды при температуре 1400°C с последующим получением ликвационного расщепления расплава при охлаждении до 1000°C на жидкости, сходные с составом оцеллей и вмещающей породы. Эти экспериментальные исследования выявили роль воды как фактора, способствующего ликвации щелочных магм. В Институте экспериментальной минералогии АН СССР габбро-сиенитовое расщепление было воспроизведено экспериментально путем добавления к расплаву фосфорной кислоты [122]. Образовавшиеся в результате ликвации два расплава дали при закалке стекла, отвечающие по составу габбро и сиениту. Фосфор проявил себя в эксперименте как эффективный фактор ликвации основных магм повышенной щелочности.

Эффективность влияния фосфора как фактора ликвации субщелочных и щелочных магм должна понижаться при возрастании содержания компонентов, способствующих связыванию фосфора в апатите. Магмы с нормативным апатитом (без избытка фосфора, фтора и других летучих компонентов) ликвационных явлений не обнаруживают. Это было показано Л. Н. Когарко и др. [56] в системе фторапатит — нефелин — диопсид. Ликвация в этой системе с отщеплением апатитовых магм [34] проявляется при повышении содержания фосфора и фтора, избыточных по отношению к нормативному фторапатиту. Нефелин-

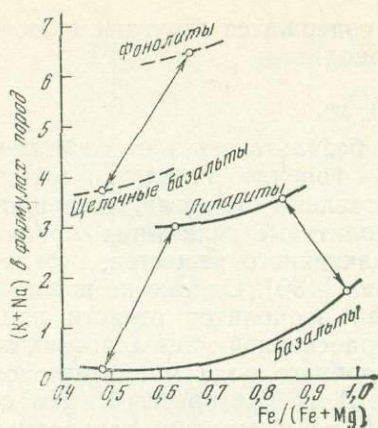


Рис. 76. Диаграмма сопоставления схем магматического расщепления в породах различных формационных типов

Тип I — железистые толеитовые базальты — липариты (см. рис. 64); тип I в — щелочные базальты (тефриты) — фанолиты (см. рис. 64)

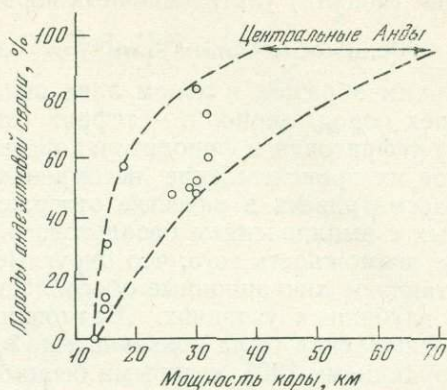


Рис. 77. Соотношение между мощностью земной коры и долей (в %) пород андезитовых серий в вулканизме островных дуг и активных континентальных окраин, по А. Миаширо [175]

апатитовые ликвационные магмы обычно сильно обогащены летучими компонентами, вследствие чего имеют более низкую плотность по сравнению с нефелин-пироксеновыми магмами и концентрируются в верхних частях расслоенных интрузивов щелочных пород. При ранней кристаллизации апатита в них происходит локальная кристаллизационная дифференциация (обеднение магмы нормативным апатитом), и растущие кристаллы апатита могут захватывать в виде включений расплавы существенно пироксен-нефелинового состава.

Повышение щелочности расплавов, связанное с десиликацией, увеличивает их «емкость» в отношении летучих компонентов (F_2 , Cl_2 , CO_2 , H_2O , CH_4 , CO и др.) и сопровождается концентрацией в них фосфора, редких земель, тантала, ниобия и др., определяющих их металлогеническую специализацию. Образование интрузивных тел щелочных пород сопровождается флюидно-магматическим расслоением, проявляющимся в этом типе пород в еще большей степени, чем в породах толеитовых серий. В щелочные комплексы нередко входят продукты кристаллизации несилкатных магм (карбонатитовых, апатитовых и др.). Наиболее крупные апатитовые и карбонатитовые месторождения связаны с серией бесполовошпатовых пород (Iв, см. рис. 64), которая представляет наиболее высокую степень десиликации расплавов. Карбонатитовые месторождения приурочены к субвулканическим телам трубчатой формы, имеющим концентрически-зональное строение с дунитовым ядром (Ковдор на Кольском п-ове и др.).

В эволюции подвижных поясов переход к щелочным сериям связан с изменением геотектонического режима в направлении усиления роли сжатия. Он сопряжен с возрастанием флюидного воздействия на земную кору и развитием метаморфизма в глубинных зонах. Метаморфизм приводит к дебазификации мантийного субстрата (с выносом оснований) и развитию за счет его корового слоя основных пород. Вследствие этого в океанических областях щелочной магматизм приурочен исключительно к структурам земной коры с вдающимся в мантию мощным слоем основных пород. Эти структуры испытывают восходящие движения, ведущие к образованию вулканических островов.

Тип II липарит-андезитовых серий характеризуется преобладанием андезитов в вулканической и гранитов в плутонической фациях, тогда как базальты и габброиды (доминирующие в сериях I—IV типов) играют подчиненную роль. По геотектоническому положению магматические породы липарит-андезитовых серий (II) относятся к складчатым поясам на островных дугах и активных континентальных окраинах. Это особый формационный тип магматизма, сопряженный с формированием коры континентального типа и орогеническим воздыманием складчатых поясов. Переход от толеит-базальтового магматизма (формационный ряд I) к андезитовому (II) сопровождается последовательным увеличением мощности земной коры, достигающей 60—70 км (рис. 77) при полном его развитии (например, в Центральных Андах). Эти соотношения свидетельствуют о том, что развитие магматизма формационного типа II связано с радикальным преобразованием земной коры складчатых поясов, с усилением флюидного воздействия и широким развитием в глубинных зонах мигматизации и аллохимического метаморфизма, отражающих общую петрохимическую тенденцию дебазификации глубинных зон. Этот вопрос будет еще затронут в разделе, посвященном метаморфизму. Здесь же подчеркнем петрографические признаки, определяющие рассматриваемый тип магматизма (II) как в основном коровый. Эти признаки выражены во всех звеньях гомодромного развития магматических серий: в базальтовых, андезитовых и в более кислых породах. Все эти типы пород обычно содержат включения сиалического корового субстрата (гранитов, мигматитов, гнейсов, амфиболитов, пироксен-плаггиоклазовых сланцев, габброидов) и минералы, не свойственные чисто магматическим породам, такие как альмандиновый гранат, кордиерит, андалузит и др., связанные с взаимодействием магм с сиалической корой. В отношении базальтов это впервые было подчеркнуто Х. Куно [167, 170], который проследил в вулканиках Японии переходы от пижонитовых базальтов (породы толеит-базальтовых серий I, см. рис. 64) к сменяющим их во времени гиперстенновым базальтам и андезито-базальтам (серии II, см. рис. 64) и отметил неизменное появление в породах серии II включений сиалических пород. В целом гиперстенновые базальты отличаются от пижонитовых повышенным содержанием щелочных металлов и особенно калия (даже при сходной общей основности — см. рис. 64), более высоким содержанием глинозема, кремнезема, повышенной степенью окисления железа [92, 93]. Гиперстен обычно находится в парагенезисе с кальциевым пироксеном, характерны порфиновые структуры и многоэтапная кристаллизация с несколькими поколениями вкрапленников. Высокая эксплозивность гиперстен-базальтового вулканизма, ранняя кристаллизация в породах титаномagnetита, ильменита, относительно низкие температуры кристаллизации (по данным гомогенизации расплавных включений), — все это свидетельствует о высоком содержании и более окисленном состоянии летучих компонентов в очагах магмы (см. рис. 13). Стекловатые микроструктуры распространены в пироксеновых базальтах более широко, чем в пижонитовых базальтах. Гиперстенновые базальты представляют продукты начального взаимодействия базальтовой магмы с сиалической земной корой и с флюидами, оказывающими дебазифицирующее воздействие. Дальнейшее развитие этого процесса приводит к образованию средних и кислых пород с обычным преобладанием в вулканических комплексах андезитов.

Андезиты распространены лишь на островных дугах и активных континентальных окраинах, т. е. контролируются складчатыми поясами формирования сиалического слоя земной коры. В связи с этим следует отметить некоторые неправильности в выделении этого типа пород в геологической литературе. Понятие «андезиты» иногда распространяется на любые вулканические породы со средним содержанием кремнезе-

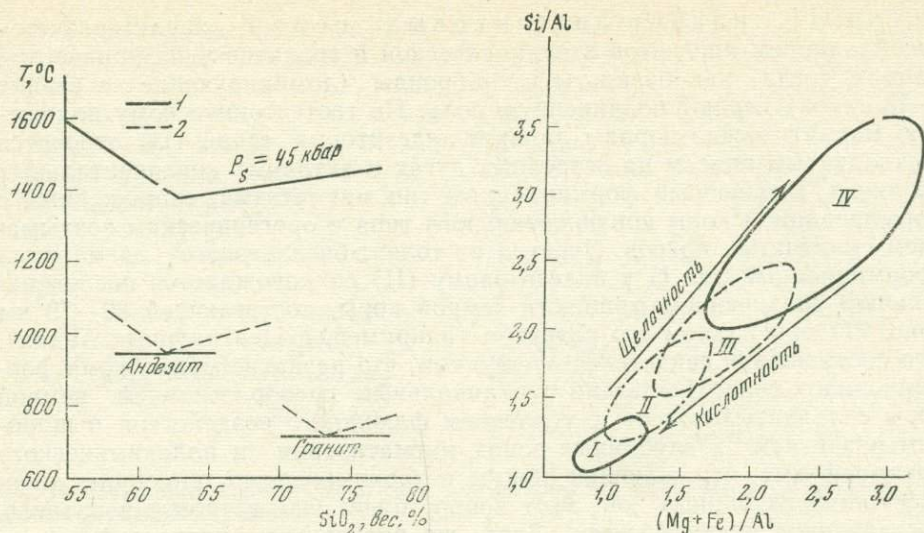


Рис. 78. Схема положения температурных минимумов солидуса плавления пород в интервале составов базальт — кислая сиалическая порода

1 — экспериментальные данные по «сухой» системе при высоком давлении 45 кбар [43]; 2 — предполагаемые варианты при низком литостатическом давлении (андезит) и при повышенном флюидном давлении (гранит)

Рис. 79. Особенности состава биотита в гранитах различной щелочности

I — пегматиты и двуслюдяные граниты (кислотная фация); II — биотитовые граниты; III — пироксенитовые и амфиболовые граниты; IV — граниты с эгирином и рибекитом (щелочная фация)

ма порядка 60%. При таком подходе андезиты выделяются в составе трапповых формаций на континентах и на вулканических островах в океанах, что неоправдано. Петрографически наиболее близки к андезитам исландиты (ферроандезиты), но они отличаются от собственно андезитов высокой железистостью и входят в ассоциацию с толеитовыми базальтами (I, см. рис. 64). К андезитам иногда относят также разновидности трахибазальтов формационных типов Ia и Ib (см. рис. 64). Показательна в этом отношении работа М. Жиро и С. Лефевра [164], которые исследовали петрохимически так называемые андезиты Азорских островов в Атлантическом океане и показали, что за андезиты здесь ошибочно принимались лавы среднего состава, представленные гавайитами и тристанитами (породами иной формационной принадлежности). Общий сиалический профиль андезитов [92], выраженный в их геохимической специфике и в наличии в них сиалических пород и минералов, а также условия их залегания (приуроченность к активным складчатым поясам) привели к широко распространенному представлению о гибридной природе андезитовых магм, возникающих при сплавлении базальтовых магм с сиалическим субстратом земной коры [186]. Однако такому представлению противоречит выдержанный состав андезитов, соответствующий так называемому андезитовому минимуму температуры плавления, экспериментально выявленному в ряду базальт — кислая сиалическая порода [43, 163]. Экспериментальные исследования проводились при высоком давлении (35—45 кбар), которое значительно превышает давление, господствующее в земной коре. Экспериментами выявлена очень слабая зависимость от давления состава андезитового минимума, что позволяет перенести эти результаты на условия земной коры (рис. 78). Взаимодействие магмы с сиалической земной корой, ведущее к образованию андезитов, происходит в результате замещения базальтовой магмой кислого сиалического субстрата земной коры с вы-

носом флюидами компонентов, избыточных по отношению к составу, соответствующему андезитовому минимуму температуры. Этим объясняется устойчивость состава андезитов, которая не имела бы места в случае гибризма. Сиалический субстрат земной коры и флюидное дебазифицирующее воздействие оказывают на расплавы подкисляющий эффект, что соответственно смещает эвтектические составы пород [61] в направлениях, противоположных эффектам подщелачивания, которые прослеживаются в толеитовых и щелочных сериях пород. С этим различием связан неодинаковый темп накопления железа в расплавах в ходе их эволюции, что приводит к значительному различию по железистости пород: подщелачивание смещает легкоплавкие составы в область крайних железистых составов, а подкисление препятствует этому смещению.

Плутонические серии складчатых поясов представлены рядом пород: габбро — габбро-диориты — диориты — гранодиориты и граниты. В этом ряду диориты и кварцевые диориты, соответствующие по составу андезитам, развиты ограничено, а граниты преобладают. Эти изменения количественных соотношений пород с переходом от вулканического ряда к плутоническому связаны, по-видимому, с влиянием летучих компонентов (H_2O и др.), возрастание давления которых смещает температурный минимум плавления в кислую область от андезитов к гранитам. Максимум гранитообразования в геотектоническом развитии складчатых поясов приходится на орогеническую стадию. В эту стадию процессами магматического замещения (гранитизацией) охвачены большие объемы сиалической части земной коры, сложенной вулканогенно-осадочными складчатыми толщами, в различной мере метаморфизованными. При магматическом замещении гранитными магмами селективно усваиваются в большом количестве компоненты вулканогенно-осадочных толщ, благодаря чему гранитоидный магматизм получает в орогенических поясах столь интенсивное развитие, что в эволюции земной коры может сравниться по размаху с базальтоидным магматизмом. Специфика проявления магматизма в складчатых подвижных поясах в связи с образованием сиалического слоя земной коры во многом определяется его флюидным режимом. Взаимодействие с флюидами (флюидно-магматическая дифференциация) является одним из главных факторов магматической эволюции, направленной в сторону обогащения расплавов калием, кремнеземом и так называемыми магмофильными флюидными компонентами (фтором, бором), относительно трудно отделяющимися от расплавов [93].

Кислый и средний магматизм, связанный с формированием сиалического слоя земной коры, сопряженный в складчатых поясах с орогенезом, характеризуется широкими вариациями состава, форм проявления и типом металлогенической специализации. На ранних стадиях развития он связан с основным магматизмом. В плутонической фации эволюция этой серии представлена рядом пород: габбро — диориты — граниты. Металлогеническая специализация основных пород (габброидов) отражает те связи, которые еще сохраняются в андезитовых сериях с основными породами толеит-базальтовых серий (в этом отношении они неразличимы), но гипербазитовая специализация (хром, никель, платиноиды) в андезитовых сериях отсутствует. Для понимания металлогенической специализации липарит (гранит)-андезитовых серий важно иметь в виду, что они приходят на смену толеит-базальтовым сериям, в значительной части наследуя их специализацию. Рудными металлами, связанными с габбро, являются железо, титан, ванадий, марганец (окисное оруденение) и медь, цинк, свинец (сульфидное оруденение). В реализации этих типов оруденения большую роль играют процессы магматической дифференциации, выражающейся в отщеплении от основных магм расплавов кислого (липаритового) и среднего (дацитового) составов, и связанная с этим концентрация перечисленных рудогенных металлов в

меланократовых расплавах. Поэтому оруденение базитового типа обычно приурочено к контрастно дифференцированным магматическим комплексам — габбро-гранитным и габбро-сиенитовым. Рудные концентрации или залегают непосредственно в основных членах этих комплексов (медное или титаномагнетитовое оруденение), или структурно связаны с кислыми членами и имеют наложенный постмагматический характер (скарновые магнетитовые и сульфидные руды). В последнем случае рудогенные элементы мигрируют из глубинных магматических очагов, при этом проявляется их дифференциальная миграционная способность. Например, железо и марганец имеют более значительную миграционную способность относительно титана и ванадия (скарновые руды, связанные с кислыми дифференциатами рассматриваемых комплексов, обычно бедны титаном и ванадием). Глубинные процессы накопления железа в магматических расплавах (толеитовая линия магматической дифференциации) характеризуется, как отмечалось, сильно восстановительным режимом магматизма, тогда как переход к андезитовым сериям связан с усилением окислительной обстановки (с соответствующим повышением парциального давления воды во флюидах). От железистых магм в этих условиях происходит отщепление рудных магнетитовых расплавов (рудных магм). Они изредка достигают земной поверхности и извергаются наряду с андезитами. Магнетитовые лавы описаны В. И. Старостинным и Г. П. Кудрявцевой в центральной части Анд в северном Чили в составе извержений четвертичного вулкана Лако [123]. Четвертичные лавы этого вулкана представлены андезитами и магнетитовыми лавами, образующими пять залежей (мощность около 60 м). Масса магнетитовой руды имеет пористое, ноздреватое, пузыристое строение, обладает флюидальной текстурой и столбчатой отдельностью. Она на 95% сложена магнетитом (с маггемитом, гематитом и лепидокрокитом), содержит плагиоклаз, кварц, апатит и вторичные минералы (скаполит, актинолит).

С рассматриваемыми сериями толеит-базальтового и андезитового типов связано колчеданное оруденение, которое также обнаруживает тесное единство с контрастно-дифференцированными глубинными магматическими очагами. Об этом можно судить по обычному вхождению колчеданных руд в ассоциацию с дацит-базальтовыми, липарит-базальтовыми и андезитовыми комплексами вулканических и субвулканических пород (с наложенной спилитизацией и зеленокаменным метаморфизмом). Колчеданное оруденение отражает длительность глубинного развития рудно-магматических очагов, оно отчасти сопутствует образованию вулканических серий и накладывается на них (и на ранее сформированные руды) после складчатых деформаций и метаморфизма. В колчеданном оруденении усиливается роль цинка, свинца, серебра, золота относительно меди по мере увеличения в вулканических комплексах роли средних и кислых дифференциатов, что соответствует расположению минералов на диаграмме (см. рис. 62): $\text{Cu} - (\text{Pb}, \text{Zn}) - \text{Ag} - \text{Au}$.

Золото-серебряное оруденение наиболее типично для пород среднего состава (кварцевых диоритов, гранодиоритов), что отражает положение этих металлов на рис. 62. Там, где для золота ослабевает связь с сероводородным режимом, характерным для сульфидного оруденения, намечается хлоридная линия его эндогенной концентрации. В этом отношении золото отлично от молибдена и вольфрама, приуроченным к магмам с фторидной специализацией. Судя по диаграмме (см. рис. 62), для молибдена должна проследиваться еще связь с основным магматизмом, тогда как элементы, расположенные в верхнем поле диаграммы (см. рис. 62) — типичные гранитофильные элементы. Гранитные магмы, обогащенные фтором, бором, во многих случаях уже не обнаруживают единства с основным магматизмом. Рудоносность гранитов прямо коррелируется с обогащенностью магм летучими компонентами и особенно

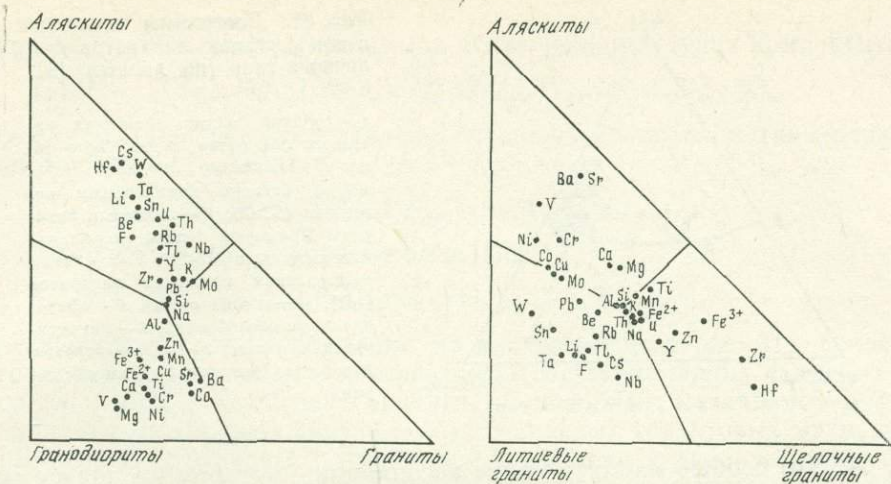


Рис. 80. Диаграммы распределения химических элементов, характеризующие геохимическую и металлогеническую специализацию главных типов гранитоидов — гранодиоритов, гранитов, аляскитов, фтор-литиевых гранитов и щелочных гранитов (по данным [94])

фтором, при увеличении роли которого граниты приобретают редкометалльную специализацию. Повышение содержания фтора в магмах коррелируется со смещением гранитной эвтектики в сторону все более лейкократовых составов и влияет на специфику минералов гранитов, особенно на состав биотита (рис. 79). Это воздействие фтора отражается на минеральных фациях гранитов, возникающих в ходе гомодромного развития: гранодиориты — граниты — аляскиты — щелочные и фтористо-литиевые граниты. Последние петрохимически различаются по коэффициенту агпаитности (для щелочных гранитов он более высокий). Геохимическая и металлогеническая специализация этих типов гранитов отражена, по данным [94], на диаграммах (рис. 80). Гранитоиды ранней стадии развития тектоно-магматических циклов (гранодиориты) характеризуются специализацией на железо, титан, ванадий, кобальт, медь, цинк. С переходом к аляскитам усиливается значение свинца, молибдена, вольфрама, олова, бериллия, редких земель, ниобия, тантала. Развитие фтор-литиевых и щелочных гранитов, отвечающих высшим стадиям флюидной эволюции гранитоидного магматизма, усиливает перспективы гранитоидных комплексов на бериллий, олово, вольфрам, ниобий, тантал (фтор-литиевые граниты) и на цирконий, графний (щелочные граниты). Положение щелочных и литий-фтористых (редкометалльных) гранитов в формационной систематике гранитоидов неоднозначно. С одной стороны, они находятся в ряду развития гранитоидного магматизма вместе с нормальными гранитами и аляскитами [94], продолжая общую тенденцию накопления в магмах щелочных металлов, фтора, бора. В этом аспекте они параллелизуются с гранитными пегматитами, возникающими на завершающих этапах эволюции орогенного гранитоидного магматизма. С другой стороны, щелочные граниты и граниты, богатые фтором, завершают развитие толеит-базальтовых магматических серий, которые характеризуются на поздних этапах развития очень быстрым темпом накопления фтора и щелочных металлов (I, см. рис. 64). Эти граниты не связаны непосредственно с орогенными гранитоидами, относясь к посторогенному этапу активизации консолидированных структур; массивы их, нередко трубчатой формы, тяготеют к системам глубинных разломов и представлены комплексами пород, которые не укладываются в типы магматических серий, представленные на

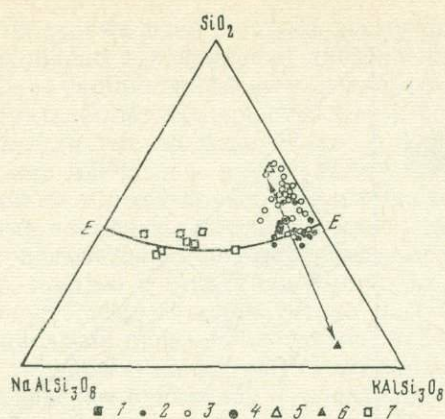


Рис. 81. Диаграммы сопоставления составов липаритов различного типа (по данным [91, 6, 137])

1 — средний состав алтайских калиевых липаритов хайдунского типа; 2 — калиевые липариты Приморья, богатые нормативным корундом ($C > 2$); 3 — калиевые липариты Приморья, бедные нормативным корундом ($C < 2$); 4–5 — схема расщепления калиевых липаритов [137]: 4 — общий состав, 5 — сферидальные обособления, 6 — цементирующая масса; 7 — кали-натриевые липариты Приморья (ольгинская серия)

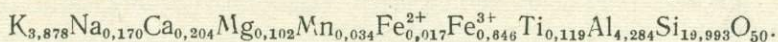
рис. 64. Это особые магматические ассоциации, которые на диаграмме (см. рис. 64) можно было бы выделить в III тип: по основности они ограничиваются кислыми и средними составами, а по содержанию щелочных металлов и наклонам корреляционных линий (положительным и отрицательным) представляют большое разнообразие (латит-липаритовая, пантеллерит-липаритовая, трахит-липаритовая, сиенит-гранитная, нефелин-сиенит-гранитная и др.). Они представлены вулканическими, вулканоплутоническими и плутоническими комплексами.

Вулканоплутонические комплексы калиевых липаритов и порфировых интрузивов, относящиеся к этой формации, описаны в хайдунском типе субвулканических интрузий [137], в Приморье [6] и во многих других регионах. Составы этих пород сопоставляются, по данным [6, 137], с обычными кали-натриевыми липаритами на диаграмме (рис. 81). Котектическая линия на диаграмме отвечает давлению H_2O около 0,5 кбар. Соответствующий эффект смещения котектической линии в сторону полевых шпатов (подкисление расплавов) может достигаться другими компонентами (фтором, бором), которые более трудно, чем вода, отделяются от расплавов при их извержении на поверхность. Диаграмма позволяет заключить, что эвтектические составы калиевых липаритов обогащены по сравнению с кали-натриевыми нормативными ортоклазом и кварцем: альбит → кварц + ортоклаз.

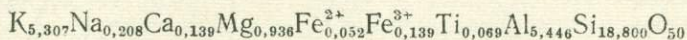
Альбит по отношению к этой ассоциации — более щелочной минерал, что, исходя из принципа кислотно-основного взаимодействия компонентов в расплавах [61], дает возможность рассматривать калиевые липариты как породы, отвечающие более высокой щелочности флюидов по сравнению с обычными кали-натриевыми липаритами. Эти соотношения, учитывая обогащенность пород фтором и бором, позволяют связать генезис калиевых липаритов с подщелачиванием магм вследствие накопления в них таких соединений, как KH_2VO_3 , K_2HVO_3 и K_3VO_3 , щелочных борно-фторидных комплексов и фторидов типа KF и K_2SiF_6 . Как видно на диаграмме, калиевые липариты варьируют по содержанию калиевого полевого шпата и кварца, подразделяясь по соотношению этих нормативных минералов на два типа: более богатые кварцем (с незначительным содержанием нормативного корунда ($C < 2$) и агпаитовые) и относительно бедные кварцем (с повышенным содержанием нормативного корунда, $C > 2$). Первые являются более щелочными (характеризуются более высоким коэффициентом агпаитности), и в соответствии с принципом кислотно-основного взаимодействия эвтектические составы их относительно богаты кварцем (см. рис. 81).

Хайдунский тип липаритов (см. рис. 81) относится к подкисленному типу этих пород. В них устанавливаются текстуры ликвационного магматического расщепления [137]. Валовой состав пород приблизительно

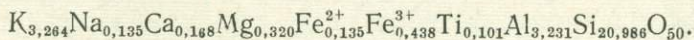
характеризует исходную магму (за исключением летучих компонентов):



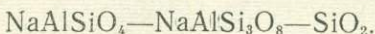
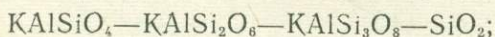
Продукты ликвации представлены субщелочной породой (цементирующая масса):



и кислым липаритом (округлые выделения):



Это магматическое расщепление на диаграмме (см. рис. 81) показано стрелками, отражающими контрастность сосуществующих калиевых пород (липарита и кварцевого трахита). С подобным механизмом дифференциации может быть связан генезис калиевых трахитовых магм, дающих начало ортофирам в ассоциации с кислыми вулканическими породами. Учитывая общий геохимический характер магматизма хайдунского типа, можно полагать, что это расщепление магмы связано с обогащением ее фтором. Для выявления значения этого компонента как фактора ликвации липаритовых, трахитовых и фонолитовых магм была проведена серия экспериментов в Институте экспериментальной минералогии АН СССР в лаборатории силикатных систем [91]. Перечисленные типы магматических пород по составу приблизительно охватываются двумя системами ($KAlSiO_4-SiO_2$ и $NaAlSi_3O_8-SiO_2$):



В качестве фторидного компонента (фактора ликвации) был выбран гиератит (K_2SiF_6), который добавлялся в переменных количествах в смеси перечисленных нормативных минералов.

В области ликвации (рис. 82) наблюдается разделение расплава на два слоя: верхний, менее плотный (матовое, непрозрачное стекло) и нижний, более плотный (прозрачное стекло). Между стеклами отмечается четкая граница с переходной зоной шириной 10—30 мкм, где расплавы взаимно проникают друг в друга. Соответствие составов характеризуется на диаграммах коннодами, относящимися к типичным образцам. Диаграммы (рис. 82) отображают большую эффективность гиератита K_2SiF_6 как фактора ликвации кварц- и фельдшпатоидно-полевошпатовых калиевых и натриевых магм. Натриевые магмы по сравнению с калиевыми расслаиваются при более низком содержании K_2SiF_6 , и расслоение в них по кварц-полевошпатовому отношению более контрастное. На диаграммах (см. рис. 82) это выражается в различном наклоне коннод, которые в калиевой системе имеют более крутой наклон, чем в натривой.

В общем расслоение ведет к очень контрастной ассоциации фельдшпатоидных и кварцсодержащих расплавов. Однако вследствие относительной сближенности состав равновесных магм в кремнекислой области калиевых систем устанавливается расщепление на две кварцсодержащие фазы (см. рис. 82), различающиеся только соотношением нормативных кварца и ортоклаза. Именно к этому типу расщепления относится ликвация, описанная выше (см. рис. 81). Фаза, более бедная нормативным кварцем, сильно обогащена фтором. По соотношениям на рис. 82 расщепление кислых магм под влиянием фтора изменяется при понижении кали-натриевого отношения в такой последовательности: липарит-кварц-трахитовое (см. рис. 81), липарит-трахитовое, липарит-фонолитовое.

Экспериментальные данные (см. рис. 82) определяют принципиальную возможность генезиса щелочных фельдшпатоидных магм (особенно

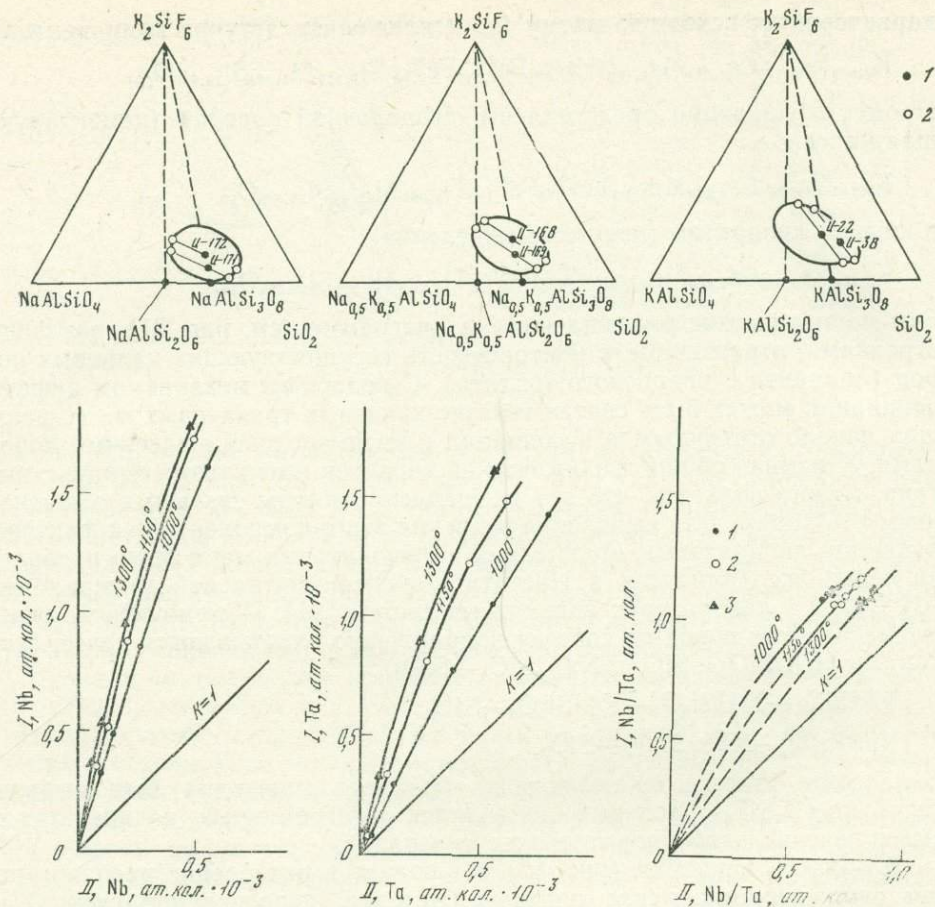


Рис. 82. Диаграммы систем нефелин (кальсилит)—кварц—гидратит (мол. %), с областями расщепления, при температуре 1000°C [91] (1—исходные составы, 2—продукты расщепления)

Рис. 83. Распределение ниобия и тантала между калиевыми расплавами [91]: щелочно-фторидным (I) и кремнекислым (II), соответствующими правой диаграмме на рис. 82 при температурах 1000°C (1), 1150°C (2) и 1300°C (3)

нефелиновых) путем ликвационного отщепления от кислых расплавов в результате обогащения их фтором в ходе магматической эволюции. Они позволяют по-новому рассматривать генезис фельдшпатоидных магматических пород, входящих в контрастную ассоциацию с кислыми. Выше отмечалось, что фельдшпатоидные породы могут возникать также в результате отщепления щелочной магмы от щелочных базальтов (см. рис. 76).

Диаграммы (см. рис. 82) дают основание заключить, что субщелочные и щелочные магмы (полевошпатовые и фельдшпатоидные) относительно кремнекислых магм сильно обогащены фтором, а это обуславливает концентрацию в них редких земель, циркония, гафния, ниобия, тантала, бериллия и многих других фторофильных элементов. Из числа этих элементов экспериментально исследовались ниобий и тантал [91]. Было изучено распределение этих элементов (при концентрациях менее 0,3 вес. %) между несмешивающимися равновесными расплавами в калиевой системе (см. рис. 82) в температурном интервале $1000\text{--}1300^{\circ}\text{C}$ в условиях стандартного давления. Результаты экспериментов приведе-

ны на диаграммах (рис. 83). Они показывают существенное относительное обогащение щелочных фторидных расплавов этими элементами, причем ниобий распределяется между фазами более контрастно (коэффициент разделения 3—5) по сравнению с танталом (коэффициент разделения 2—4). Вследствие этого щелочные фторидные расплавы характеризуются значительно более высоким ниобий-танталовым отношением по сравнению с равновесными с ними кремнекислыми расплавами: экспериментально определенный коэффициент распределения варьирует от 1,33 ($T=1300^{\circ}\text{C}$) до 1,73 ($T=1000^{\circ}\text{C}$). Ниобий-танталовое отношение фторидных расплавов существенно возрастает при падении температуры. Следовательно, чем выше температура отщепления фторидных расплавов, тем они должны быть более специализированными на тантал. В общем же приведенные исследования характеризуют ликвацию как очень эффективный процесс концентрации ниобия и тантала. Отщепляющиеся фторидные расплавы ведут себя как экстрагенты фторофильных рудогенных металлов, во многом определяя металлогеническую специализацию магматических комплексов. Значение ликвации как эффективного фактора селективной концентрации рудогенных металлов в последние годы все более привлекает внимание исследователей [78, 91, 92, 193 и др.]. В результате ликвации возникают флюидно-магматические расплавы, сильно обогащенные рудогенными металлами и летучими компонентами. В ходе их последующей кристаллизации происходит отделение флюидных компонентов, формирующих гидротермальные системы рудообразования.

В комплексах плутонических пород намечаются некоторые аналогичные соотношения, например при сопоставлении гранитов и нефелиновых сиенитов, гранитов и пегматитов. Показательно в этом аспекте ниобий-танталовое отношение, которое в соответствии с экспериментальными данными (см. рис. 83) значительно выше в нефелиновых сиенитах и в пегматитах по сравнению с гранитами, в ассоциацию с которыми они входят. Эта и другие аналогии позволяют полагать, что экспериментальные результаты по ликвации, которые были воспроизведены также в условиях водного давления ($P_{\text{H}_2\text{O}}=1$ кбар), приложимы к объяснению генезиса контрастных плутонических ассоциаций. Плутонические ассоциации в отличие от вулканических отвечают условиям более низкой температуры ($600\text{—}800^{\circ}\text{C}$) и относительно медленного остывания, при котором равновесные магмы взаимодействуют и при равновесной кристаллизации жидкостное расслоение не сохраняется. Сохранению ликвационных соотношений в плутонической фации способствуют разобщение расщепленных магм путем гравитации и при тектонических движениях и отделение летучих компонентов, вызывающее эффекты переохлаждения магм, препятствующие их взаимодействию. К числу признаков ликвационных соотношений в плутонической фации, как и в вулканической, относится контрастность составов ассоциирующих пород. При этом разделение магм с резко различным содержанием летучих компонентов обусловливает одновременность их последующей кристаллизации, так что ликвационный генезис не исключает интрузивных взаимоотношений ассоциирующих пород. Рассмотрим с этой точки зрения генезис гранитных пегматитов [91]. Их состав закономерно отличается от состава материнских гранитов, что отражено на диаграмме (рис. 84), на которую нанесены также экспериментальные контуры магматического расслоения. Диаграмма свидетельствует о теоретической возможности ликвационного происхождения пегматитовых расплавов (и обогащенных фтором гранитов) путем отщепления их от аляскитовой магмы на поздних стадиях развития магматических очагов вследствие обогащения их фтором. В пользу этого свидетельствует соотношение пегматитов и аляскиотов, отвечающее экспериментальным данным по ликвидирующим расплавам. Пегматиты закономерно отличаются от материнских грани-

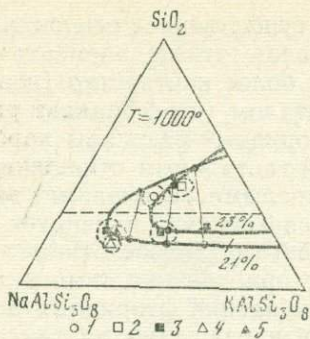


Рис. 84. Предполагаемый вариант ликвационных взаимоотношений, связывающих составы гранитов (1 — граниты и аляскиты, 2 — щелочные граниты), пегматитов (3), литий-фтористых гранитов (4) и онгонитов (5). Показаны контуры расслоения и конноды при различном содержании K_2SiF_6 (21 и 23%) в общей системе (см. рис. 82) по данным [91]

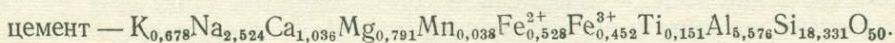
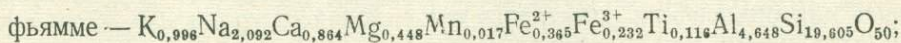
тов значительно более низким отношением кварца к полевоому шпату, что типично для ликвационных фаз, обогащенных фтором. На диаграмме (см. рис. 84) наиболее калиевый состав пегматита отвечает среднему составу письменных пегматитов [6]. Представление о возможном ликвационном генезисе пегматитов, непосредственно вытекающее из этих построений, наиболее удовлетворительно, как кажется, объясняет контрастность и закономерность соотношения их состава относительно материнских гранитов, сильную обогащенность летучими компонентами (особенно фтором) и редкометальную специализацию. Альтернативную гипотезу может представлять концепция кристаллизационной дифференциации, если ее дополнить представлением о прогрессивном обогащении расплавов фтором, который оказывает на магмы подкисляющее воздействие и смещает кварц-полевошпатовые эвтектики в область составов, все более обогащенных калиевым полевым шпатом. Однако в этом случае аляскиты и пегматиты должны связываться рядом промежуточных разновидностей, что обычно не прослеживается. Контрастность состава пегматитов по отношению к материнским гранитам лучше объясняется на основе ликвационной гипотезы. Подобные представления могут быть распространены и на другие типы пород, с которыми связаны пегматиты, контрастно по отношению к ним обогащенные щелочными полевыми шпатами и фельдшпатоидами. Например, с сиенитами, не содержащими фельдшпатоидов, нередко связаны фельдшпатоидные пегматиты (Кушва на Урале), обогащенные редкими землями. Отцепление от лейкократовых сиенитовых расплавов фтористых магм с нормативным нефелином вполне реально в связи с обогащением их летучими компонентами (фтором и др.) в ходе магматической эволюции.

Обогащение магм летучими компонентами, трудно отделяющимися от расплавов, такими как фтор, бор, особенно на конечных этапах развития магматических серий, приводит к изменению фазовых соотношений (значительно понижаются температуры ликвидусов, изменяются эвтектические составы и возникают области магматического расслоения). Эти изменения, связанные с прогрессивным накоплением в магмах летучих компонентов, в ряде случаев сопрягаются с кристаллизацией и тогда прослеживаются по структурам и текстурам магматических пород, что рассмотрим на примерах рапакиви и игнимбритов.

Рапакиви представляют собой калиевые граниты и граносиениты, нередко содержащие акцессорный флюорит, со своеобразной структурой, обусловленной наличием кайм олигоклаза на округлых кристаллах ортоклаза. Кристаллизация соответствующих им магм начинается с ортоклаза, дающего крупные кристаллы, представляющего избыточную фазу по отношению к эвтектике. В ходе кристаллизации магмы обогащаются фтором, вследствие чего значительно понижается температура ликвидуса. Это ведет к прекращению кристаллизации и частичному растворению (резорбции) ранее выделившихся кристаллов ортоклаза, приобретающих при этом овальную форму. Вследствие подкисления магм (обогаще-

ния их фтором) расширяются области кристаллизации олигоклаза (как более кислотного минерала по сравнению с ортоклазом), который становится избыточной фазой относительно эвтектики (вместо ортоклаза) и затем при понижении температуры кристаллизуется, образуя характерные каймы на частично резорбированных (округлых) кристаллах ортоклаза. Затем происходит одновременная кристаллизация олигоклаза, ортоклаза, кварца и темноцветных минералов в виде мелкозернистого агрегата, в который погружены ранее выделившиеся кристаллы. Обогащение магм фтором на ранних этапах кристаллизации, вызвавшее эффект ее подкисления, привело в данном случае к смене полевых шпатов, избыточных по отношению к эвтектике (калиевый полевой шпат сменился олигоклазом). Аналогичный по существу процесс обогащения магмы фтором и другими летучими компонентами в ходе кристаллизации магмы может вызвать ее позднюю ликвацию (после одного или нескольких этапов кристаллизации), тогда как в стационарных геохимических условиях (при неизменности фазовой диаграммы плавкости) ликвация предшествует кристаллизации [42]. С подобной поздней ликвацией связано формирование игнимбригов. Их ликвационная природа доказывается наличием в составе пород вулканических стекол с различным показателем преломления, во взаимоотношениях (стекло в стекле), указывающих на жидкотное расщепление [64, 93]. В то же время игнимбриги обычно содержат обильные вкрапленники и их обломки (полевых шпатов, пироксенов), возникшие в доликвационный этап. Так, по данным О. В. Парфеновой (цит. по [92, с. 25]), в каменноугольных игнимбригах Центрального Казахстана, намечаются такие последовательные этапы их формирования, разделенные периодами резорбции. Вначале выделяется лабрадор, затем, в несколько стадий — ассоциация андезина, ромбического пироксена (железистость $f=30$), моноклинного пироксена ($f=22$), биотита ($f=34$) и магнетита. В следующий этап кристаллизуются андезин, клинопироксен ($f=26$), биотит ($f=36$) и магнетит. Затем происходит кристаллизация кислого плагиоклаза (олигоклаза). Вкрапленники всех перечисленных выше поколений погружены в стекловатую основную массу со структурами жидкотного расслоения (ликвации), обусловившего возникновение стекол различного состава. Указанный порядок минералообразования отражает последовательное усиление роли летучих компонентов (особенно фтора), что минералогически проявляется в развитии вкрапленников биотита, вытесняющего ромбический пироксен, и в понижении ликвидусной температуры, обусловившей перерывы кристаллизации и резорбцию кристаллов. Вследствие последовательного усиления роли фтора, бора и других флюидных компонентов в поздние этапы происходит магматическое расслоение, радикальным образом изменяющее свойства кислых магм (вязкость расплавов при ликвации падает на 5—6 порядков [64]). Игнимбриговые расплавы ведут себя как очень жидкие магмы, растекающиеся при излиянии на огромных площадях и проявляющие высокую проникающую способность при внедрении в окружающие породы на некоторой глубине. Расслоение прослеживается также в интрузивных телах, образующих с эффузивными игнимбригами вулкано-плутонические ассоциации, характерные для этого типа кислого магматизма.

Результаты химических анализов стекловатых составных частей игнимбригов (фьямме и цементирующей массы) без вкрапленников были опубликованы Д. И. Царевым [113] по четвертичным лавам Камчатки:



Стекловатые пламеневидные обособления в игнимбригах (фьямме) отличаются от цементирующего вещества несколько более высоким содер-

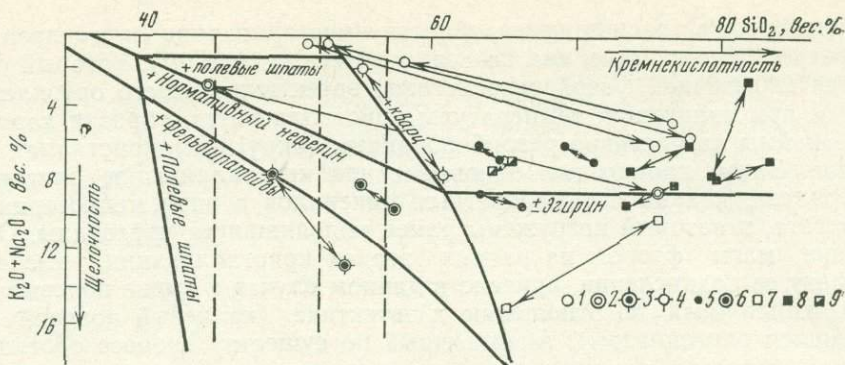


Рис. 85. Главные типы магматического расщепления по петрографическим данным [91]

1—6 — меланократово-лейкократовое расщепление (кисотно-основное): 1 — базальт (пироксенит) липаритовый тип, Абитби [159], 2 — феррогаббро-гранофировый тип (Скаергаардский интрузив [174]), 3 — базальт (тефрит)-фонолитовый тип [138], 4 — базальт-трахитовый тип (Шеферд, цит. по [113]), 5—6 — типы, свойственные некоторым игнимбрикам (5), ленточным липаритам и трахиандезитам (6), по [113]; 7—9 — кварц-полевошпатовое (фельдшпатоидное) расслоение (кисотно-щелочное): 7 — липарит-трахитовый тип [137], 8—9 — липаритовый тип в сферолитовых и ленточных липаритах (8) и в некоторых игнимбриках (9), по [113]

жанием кремнезема, повышенным отношением калия к натрию и существенно более низким содержанием магния, железа, титана, тогда как сумма щелочных металлов в них практически одинакова. В общем цементирующая масса имеет несколько более основной меланократовый состав по сравнению с фьямме, которые отличаются также более низкой степенью окисления железа. Цементирующий расплав был более жидким и более богатым летучими компонентами. Находящиеся в нем слои более кремнекислого вязкого расплава растаскивались в ходе извержения, образуя пламенивидные обособления (фьямме), характерные для текстурного рисунка игнимбриков [93]. Аналогичное по типу расслоение прослеживается в ленточных липаритах, в которых серые и светло-серые слои обычно чередуются с более темными буроватыми и темно-серыми. По содержанию кремнезема и щелочей слои различаются мало и закономерно, более существенно их различие по содержанию железо-магнезиальных компонентов [113]. В сферолитовых липаритах в отличие от ленточных доминирует кремний-щелочное расслоение [113].

Таким образом, в общем намечаются два типа магматического расслоения (табл. 38, рис. 85): меланократово-лейкократовое (кисотно-основное) и кварц-полевошпатовое или кварц-фельдшпатоидное (кисотно-щелочное). В первом типе (кисотно-основном) контрастность состава фаз обусловлена различным содержанием в них кремнезема и оснований (магния, железа), причем кремнекислая фаза относительно обогащена щелочными металлами (положительный наклон коннод на рис. 85). Во втором типе (кисотно-щелочном) фазы различаются по содержанию кремнезема и щелочных металлов, причем щелочными металлами обогащены менее кремнекислые фазы (отрицательный наклон коннод на рис. 85). Намеченные два типа расслоения играют важную роль в петрогенезисе, определяя взаимоотношения контрастных ассоциаций вулканических и плутонических пород. Кварц-полевошпатовое расслоение может приводить к отщеплению пегматитовых расплавов от аляскитовых магм, а меланократово-лейкократовое расслоение, возможно, следует привлекать для объяснения аплитового отщепления от гранитных магм и взаимоотношений между аплитами и лампрофирами. Ликвация является процессом, во многом определяющим металлогенетическую специализацию магматических комплексов, ее следует учитывать при петрогенетических построениях наряду с другими механизмами дифференциации (кристаллизационной, флюидно-магматической и др.).

Таблица 38

Примеры кислотно-основного (1—6) и кислотно-щелочного (7—9)
магматического расщепления, вес. % приведенные к 100 [по 91]

Типы по рис. 85	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
1	51,48	1,35	15,20	2,45	14,27	—	9,95	4,96	0,33	0,01
	75,37	0,78	12,70	0,35	1,66	—	0,66	2,69	5,78	0,01
	52,84	1,13	16,34	2,70	9,94	—	4,00	12,69	0,35	0,01
	78,05	1,05	12,41	0,36	0,83	—	0,01	1,86	5,04	0,39
	58,20	2,05	12,28	—	14,26	—	1,50	10,28	1,38	0,05
	76,70	0,97	10,98	—	2,50	—	0,15	4,28	4,40	0,02
2	44,86	3,22	7,96	30,76		—	0,30	10,09	2,32	0,49
	75,61	0,29	13,11	2,02		—	0,19	0,51	4,34	3,93
3	49,17	1,79	15,69	3,42	8,97	0,26	7,32	5,88	4,13	3,37
	54,27	1,56	20,85	4,25	1,52	0,13	1,55	3,19	8,82	3,86
4	55,30	—	14,60	8,35	10,55	—	4,14	5,39	1,42	0,25
	61,75	—	18,81	3,13	2,00	—	1,69	5,26	6,74	0,62
5	69,30	0,66	15,27	1,86	2,03	0,12	1,73	3,12	4,22	1,69
	71,10	0,53	14,26	1,16	1,58	0,69	1,09	2,90	3,90	2,79
	63,36	0,89	15,85	3,87	2,69	0,16	2,56	4,74	4,44	1,44
	64,71	0,89	15,22	2,75	3,35	0,18	1,23	5,16	3,72	2,79
	63,62	0,88	17,16	3,36	1,03	0,08	1,76	3,60	5,00	3,51
	66,58	0,65	16,21	2,77	1,48	0,06	0,38	2,86	4,19	4,82
6	75,10	0,18	14,34	2,65	0,56	0,04	1,00	1,74	2,53	1,86
	76,02	0,14	12,92	2,13	0,25	0,03	0,38	0,80	4,07	3,26
	55,18	1,24	21,41	—	6,09	—	2,83	5,17	5,14	2,95
	57,71	0,61	21,24	—	3,32	—	0,78	6,67	6,72	2,95
7	65,34	0,31	16,05	0,64	0,20	—	2,17	0,46	0,38	14,44
	75,75	0,44	9,90	2,15	0,57	—	0,76	0,59	0,26	9,58
8	79,90	0,01	11,07	0,68	0,30	—	0,04	0,44	0,23	7,33
	83,77	0,01	8,54	0,51	0,30	0,01	0,07	0,32	0,12	6,35
	79,35	—	10,95	1,64	—	—	0,35	0,22	2,15	5,34
	81,82	—	13,85	1,59	—	—	0,06	0,37	1,02	1,29
	73,60	0,30	12,93	2,66	1,22	0,02	0,47	1,58	2,44	4,78
	77,67	0,26	13,04	1,82	0,08	0,02	0,15	1,39	4,83	0,74
	73,50	0,21	15,08	0,70	0,63	0,05	0,25	0,35	5,39	3,84
	76,82	0,19	12,39	1,24	0,74	0,06	0,24	0,31	4,44	3,57
9	64,96	0,71	17,37	4,63	0,51	0,07	1,43	3,17	3,71	3,44
	65,90	0,78	17,20	2,59	1,68	0,04	1,84	3,16	3,21	3,60

МЕТАМОРФИЗМ

Метаморфизм горных пород, как и магматизм, отражает геоструктурное развитие земной коры, сопровождаясь дислокациями, которыми контролируются восходящие потоки флюидов. Поэтому магматизм и метаморфизм, тесно связанные друг с другом, претерпевают закономерную эволюцию в ходе развития подвижных зон, схематически подразделяясь на три типа, соответствующие собственно геосинклинальной, или предорогенной (I), раннеорогенной (II) и орогенной (III) стадиям их развития. В особый IV тип [78], стоящий обособленно от эволюционного ряда I—II—III, выделяются метаморфизм и магматизм при активизации жестких структур с образованием в них разломов, контролирующих распространение диафтореза, и интрузивов, сопровождаемых контактовым метаморфизмом. Намеченные типы метаморфизма принципиально различны по геологическим, геохимическим и термодинамическим условиям развития, что отражает неодинаковый флюидный и связанный с ним тепловой режим складчатых подвижных зон на различных стадиях их эволюции. В последовательности типы I—II—III метаморфизма отражают усиление теплового потока в активных складчатых поясах, что приводит к различию фациальных серий соответствующих их метаморфических пород по величине производной dP_s/dT , где P_s — глубинность (литостатическое давление), схематически отображенное на диаграмме (рис. 86) по [78]. Чем больше эта величина, определяющая взаимозависимость глубинности и температуры метаморфизма, тем слабее флюидный тепловой поток, и низкотемпературный метаморфизм распространяется на все большие глубины. Наиболее высокими производными dP_s/dT характеризуется ранний (предорогенный) метаморфизм складчатых поясов, протекающий при температурах, сравнительно немного превышающих фоновые температуры различных зон глубинности, определяемые общим геотермическим градиентом (I, см. рис. 86). При метаморфизме этого типа процессы гидратации и карбонатизации подавлены, благодаря чему безводные силикаты (гранат, омфацит, жадеит, эгирин и др.) устойчивы до низкой температуры и широко распространены силикаты кальция, в том числе лавсонит и ломонтит, не образующиеся при метаморфизме других типов. Это связано отчасти с сильной восстановленностью флюидов [90]: $H_2O \rightarrow H_2$, $CO_2 \rightarrow CO$, $H_2O + CO_2 \rightarrow 0,5CH_4 + 0,5CO$ и с их повышенной щелочностью (с высоким содержанием растворенных во флюидах $NaCl$, Na_2CO_3 , Na_2CO_2 , $NaOH$ и др.), которая проявляется в широком распространении щелочных метаморфических минералов, возникающих при высоком потенциале натрия, — глаукофана, глаукофан-рибекита, рибекита, эгирина, эгирин-жадеита, жадеита, омфацита и др., свойственных только I типу метаморфизма. Эти условия благоприятны для образования метаморфических минералов плотной структуры (граната, жадеита, кианита), так как только в I типе метаморфизма низкотемпературный режим распространяется в глубинную область (осуществляются в полном объеме фации 3 и 5, см. рис. 86).

В эволюции складчатых поясов переход к орогенической стадии сопровождается усилением теплового потока, что приводит к изменению фациальных серий (I—II—III, см. рис. 86), к распространению высокотемпературных фаций в зоны умеренной и малой глубинности. Во флюи-

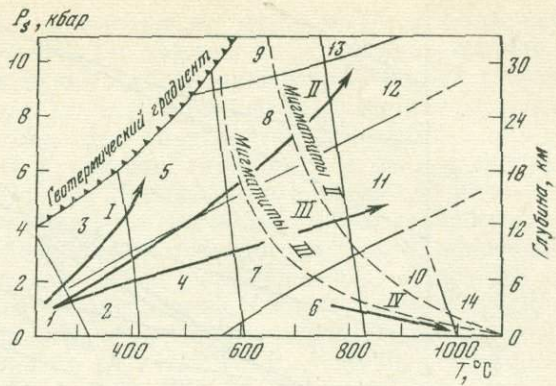


Рис. 86. Фации метаморфических пород и фациальные серии (I—IV), отвечающие главным типам метаморфизма. Показано также примерное положение мигматитов в условиях метаморфизма II и III типов

1 — глинистые сланцы и порфириды (в условиях метаморфизма I типа также доэолитовые породы); 2 — филлиты и кальцит-хлоритовые сланцы; 3 — филлиты и зеленые сланцы (в условиях метаморфизма I типа также глаукофан-хлоритовые сланцы с лавсонитом, пренитом, пумпеллитом); 4 — двуслюдяные сланцы и гнейсы, актинолитовые сланцы и эпидотовые амфиболиты; 5 — алмадиновые двуслюдяные сланцы и гнейсы (в условиях метаморфизма I типа также глаукофановые сланцы и эклогиты); 6 — кордиерит-биотитовые и амфибол-пироксеновые роговики; 7 — андалузитовые и сил-

лиманитовые гнейсы и амфиболиты; 8 — гранат-силлиманитовые гнейсы, гранат-пироксеновые амфиболиты и эклогиты; 9 — гранатовые, гиперстен-кианитовые гнейсы и кианитовые эклогиты; 10 — кордиерит-андалузитовые и пироксен-плагноклазовые роговики; 11 — гиперстен-кордиеритовые гнейсы и дупироксеновые основные кристаллические сланцы; 12 — гранат-гиперстен-кордиеритовые гнейсы и дупироксеновые основные кристаллические сланцы; 13 — гранат-гиперстен-силлиманитовые гнейсы и эклогиты; 14 — санидиниты, ларнитовые и спурритовые породы, бухиты

дах возрастают парциальные давления окисленных компонентов (H_2O , CO_2), в связи с чем развиваются процессы гранитизации и мигматизации, сопряженные с метаморфизмом II (плагмиогматиты, плагiogраниты) и III (нормальные калиевые мигматиты и граниты) типов. Таким образом, главные типы, намеченные на рис. 86, отражают неодинаковые термические режимы при метаморфизме в различных геоструктурных зонах и на различных стадиях их развития. Они различаются неодинаковыми тепловыми флюидными потоками. С этими потоками связан разогрев ослабленных зон, поэтому метаморфизм происходит всегда при температуре, более высокой по сравнению с фоновой, обусловленной глубиной метаморфизма и нормальным геотермическим градиентом. Температурный режим широко варьирует в зависимости от типа структурных зон, определяясь в значительной мере интенсивностью окисления восходящих флюидов, обуславливающего их разогрев и выделение энергии, необходимой для развития магматизма и метаморфизма [90]. Окислительно-восстановительный режим играет очень важную роль, определяя главнейшие типы метаморфизма, влияя на температуру и давление многих минеральных равновесий, на парагенезисы минералов и их составы. Наиболее удобной формой анализа влияния этого параметра является пространственная диаграмма $P_2-T-\mu_{O_2}^p$ (литостатическое давление — температура — относительный потенциал кислорода, связанный с его давлением P_{O_2} прямой зависимостью ($\mu_{O_2}^p = RT \ln P_{O_2}$)). Ортогональные сечения этой диаграммы характеризуют окислительно-восстановительный режим метаморфизма в различных его аспектах. Особенно интересны данные о соотношении во флюидах термодинамических давлений (фугитивностей) окисленных и восстановленных форм газовых компонентов $H_2O : H_2$, $CO_2 : CO$ и др. Абсолютные величины термодинамического давления CO_2 и CO определяются путем расчета при

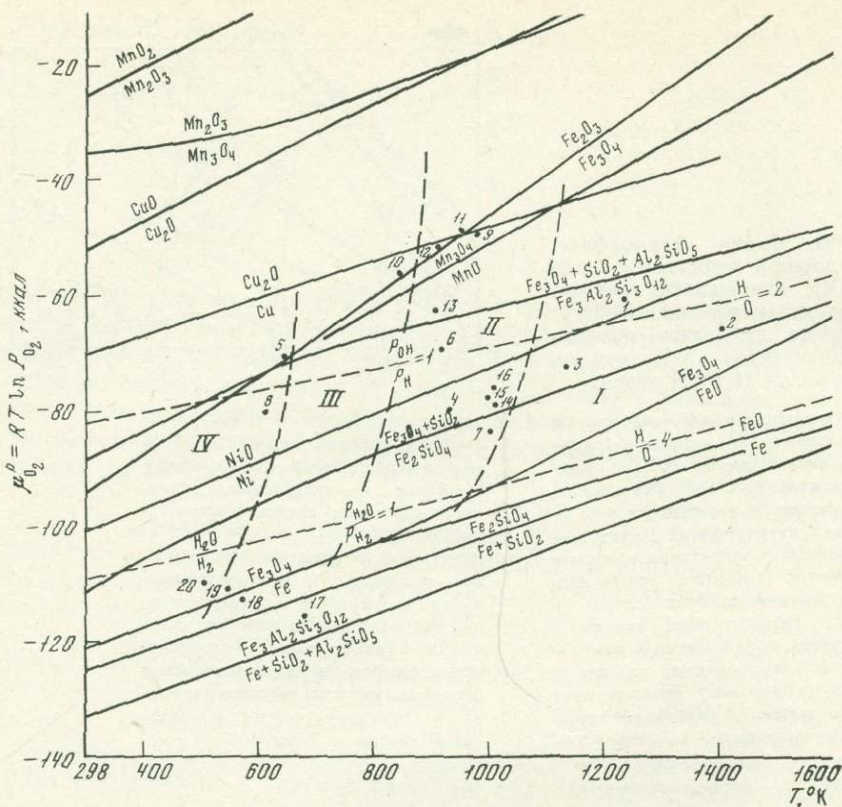


Рис. 87. Диаграмма $\mu_{O_2}^P - T$ (относительный химический потенциал кислорода — температура) с полями устойчивости минералов железа и некоторых окислов металлов I—IV — минеральные фации: I — санидинитовая (контакты с лавами и гипабиссальными интрузивами), II — ортоклаз-силлиманитовая (кианитовая), III — биотит-мусковитовая, IV — хлорит-серицитовая при $(P_{H_2O} + P_{H_2}) = 1$ кбар

1 — андезиты, дациты, обсидианы; 2 — базальты; 3 — гипабиссальные габбро; 4 — амфиболиты; 5 — серицит-хлоритовые сланцы с магнетитом и гематитом; 6 — гнейсы; 7 — гиперстеновые гнейсы (чарнокиты); 8 — серицит-хлоритовые сланцы с магнетитом; 9 — роговики; 10 — мусковитовая порода с гематитом; 11—12 — контактовые породы с гематитом; 13 — магнетит-силлиманитовые гнейсы; 14—15 — альмандиновые элизиты с магнетитом; 16 — граниты; 17 — альмандиновые эклогиты с магниезальным омфацитом (из глаукофановых поясов); 18—19 — глаукофановые сланцы; 20 — глаукофан-хлоритовые сланцы с лавсонитом. Штриховые линии — состояние водно-водородного компонента флюидов ($P_{H_2O} : P_{H_2}, P_{OH} : P_H$)

наличии в горных породах графита ($C + P_{CO}, C + P_{CO_2}$). Сопоставление окислительно-восстановительных фаций показывает значительный размах в величинах флюидных отношений, что должно существенно влиять на метаморфические процессы дегидратации и декарбонатизации. Усиление восстановительного режима способствует процессам дегидратации и декарбонатизации минералов за счет понижения парциальных давлений соответствующих газов ($H_2O \rightarrow H_2, CO_2 \rightarrow CO$), и равновесия гидратации-дегидратации и карбонатизации смещаются в низкотемпературную область. Чтобы оценить эффект этого влияния, была рассчитана диаграмма $\mu_{O_2}^P - T$ (рис. 87), на которой показаны границы между фациями при допущении постоянства суммарного термодинамического давления $P_{H_2O} + P_{H_2} = 1000$ атм в различных окислительно-восстановительных условиях. Как следует из диаграммы, смещение границ между фациями с переходом к сильно восстановительной обстановке метаморфизма достигает по температуре $100-150^\circ$ при сделанных допущениях. Все это существенно изменяет

соотношения между водными и безводными минералами в метаморфических породах. На диаграмме видно также, что повышение температуры метаморфизма способствует восстановлению железа и других металлов переменной валентности, т. е. уменьшению в метаморфических породах содержания кислорода. Это объясняется эндотермическим характером восстановительных процессов, стоящих в этом отношении в ряду с другими процессами прогрессивного метаморфизма, сопровождающимися потерей летучих компонентов (дегидратация и декарбонатизация). Повышение в породах отношения закисного железа к окисному — один из характерных процессов их петрохимического изменения при прогрессивном метаморфизме. Показателем окислительно-восстановительной обстановки при подобных построениях служит относительный химический потенциал кислорода $\mu_{O_2}^p = RT \ln P_{O_2}$, где P_{O_2} — термодинамическое давление. Он определяет окислительное состояние флюидов, выражаемое соотношением термодинамических давлений (фугитивностей) газов H_2O и H_2 , которое изменяется в зависимости от температуры и окислительно-восстановительной обстановки. Эта зависимость определяется приращением свободной энергии (ΔZ_T^0) в реакции восстановления воды до водорода (ΔZ_T^0 , ккал): $2H_2O = 2H_2 + O_2$, $\Delta Z_{298}^0 = 109,3$, $\Delta Z_{600}^0 = 102,3$, $\Delta Z_{1400}^0 = 81,3$. В состоянии равновесия $\Delta Z_T^0 + \mu_{O_2}^p = 0$. При независимом изменении T или $\mu_{O_2}^p$ соотношение термодинамических парциальных давлений H_2O и H_2 в газовой смеси характеризуется уравнением:

$$\Delta Z_T^0 = 2RT \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} - \mu_{O_2}^p.$$

При возрастании температуры или понижении кислородного потенциала соотношение P_{H_2O}/P_{H_2} уменьшается (реакция смещается вправо, в сторону водорода), при этом во флюидах отношение газов H_2O/H_2 становится меньше единицы, и состав их изменяется в пользу водорода. Понижение температуры или усиление окислительной обстановки, наоборот, смещает реакцию влево, в сторону воды, парциальное давление которой относительно водорода увеличивается. В сильно окислительной обстановке образуются молекулы перекиси водорода (H_2O_2). Соотношение парциальных давлений газов H и OH определяется уравнением:

$$2OH = 2H + O_2, \quad \Delta Z_{298}^0 = 80,8, \quad \Delta Z_{600}^0 = 75,5, \quad \Delta Z_{1400}^0 = 59,7;$$

$$\Delta Z_T^0 = 2RT \ln \frac{P_{OH}}{P_H} - \mu_{O_2}^p.$$

Соотношение парциальных термодинамических давлений этих газов, равное единице (см. рис. 87), определяется условиями: $\Delta Z_T^0 = -\mu_{O_2}^p$.

На диаграмме (см. рис. 87) с помощью изолиний выражена зависимость окислительного состояния водно-водородных флюидов от температуры. Кроме того, приведены окислительно-восстановительные равновесия с участием минералов железа и окислов некоторых других металлов. С помощью этой диаграммы приблизительно оцениваются химический потенциал $\mu_{O_2}^p$ и соответствующие давления кислорода метаморфических пород, если известна приблизительная температура их образования.

Перейдем к рассмотрению других петрохимических трендов регионального метаморфизма. Они должны разделяться на основе разграничения формационных метаморфических типов (I, II, III), каждый из которых специфичен по флюидному режиму и доминирующим тенденциям изменения состава пород при метаморфизме. В общем в эволюционном ряду I—III натриевая тенденция раннего метаморфизма (привнос натрия, вынос калия и кальция) сменяется кали-натриевой и затем

калиевой тенденцией (вынос натрия при постоянстве содержания калия или общий привнос щелочей с преобладанием калия). Подвижные зоны в современных эрозионных срезах полиметаморфичны, г петрохимические соотношения раннего метаморфизма в них обычно в той или иной мере затушеваны проявлениями более поздних метаморфических процессов. В зависимости от структурно-фациальных типов подвижных зон в них в общем доминируют те или иные типы метаморфизма: I тип — офиолитовые и другие существенно вулканогенные пояса; II тип — вулканогенно-терригенные пояса; III тип — карбонатно-терригенные пояса. Наиболее контрастно по петрохимическим трендам метаморфизм различается при сопоставлении офиолитовых и карбонатно-терригенных складчатых поясов.

РАННИЙ (ПРЕДОРОГЕННЫЙ) МЕТАМОРФИЗМ

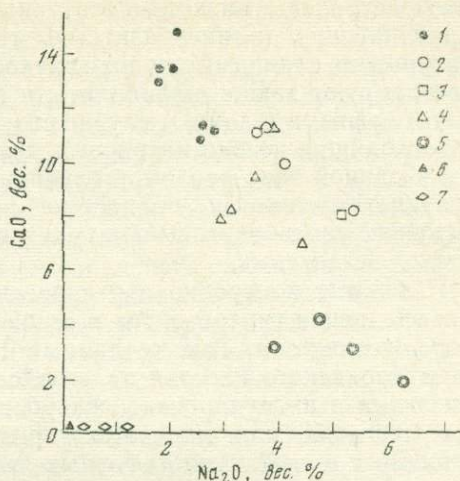
Офиолитовые (эвгеосинклиальные) пояса в их типичном выражении характеризуются развитием толеитовых базальтов и коматитов, граувакк, кремнистых и глинистых отложений (яшм, железистых кварцитов, аспидных сланцев) и гипербазитов дунит-гарцбургитовой (хромитоносной) ассоциации. Они интенсивно дислоцированы с обычным развитием изоклиальной складчатости, надвигов, глубинных разломов и охвачены метаморфизмом (I) натриевого характера, с образованием цеолитовых пород, альбит-хлоритовых (зеленых) или глаукофановых (голубых) сланцев, амфиболитов, альмандиновых и рутиловых эклогитов и др. К этому типу эвгеосинклиальных поясов близки срединные океанические хребты, в которых аналогичная ассоциация подушечных толеитовых базальтов, яшм, кварцитов, глин и альпинотилных гипербазитов отличается небольшими мощностями отложений, что определило ее название «эмбриональная офиолитовая формация», данное Х. Х. Хессом. Срединные океанические хребты являются поясами интенсивных дислокаций и развития натриевого метаморфизма [77]: образование цеолитовых пород, спилитов, альбит-хлоритовых сланцев, амфиболитов. Метаморфизм рассматриваемого типа (I) представлен в срединных хребтах почти без наложения других типов метаморфизма. По данным С. А. Силантьева [127] относительно метаморфических пород Срединного Атлантического хребта составлена диаграмма (рис. 88). Первичные базальты этого хребта, богатые $\text{CaO} = 10\text{--}15\%$ и бедные $\text{Na}_2\text{O} = 1\text{--}3\%$ и $\text{K}_2\text{O} = 0,08\text{--}0,32\%$, обедняются кальцием и калием [77] и обогащаются натрием по мере превращения их в амфиболиты, зеленые сланцы, зеленокаменные породы и спилиты, содержащие обычно цеолиты. Для сопоставления на диаграмму (см. рис. 88) нанесены составы метабазитов, связанных с глаукофановым метаморфизмом. Это сопоставление показывает близость метаморфизма срединно-океанических хребтов и глаукофанового метаморфизма островных дуг и континентальных окраин по общей тенденции изменения состава пород. Все это — ранний метаморфизм подвижных поясов фемического профиля, характеризующихся развитием гипербазитов, серпентинизированных в ходе метаморфизма. Первичные гипербазиты рассматриваемых формаций крайне бедны щелочными металлами, но при серпентинизации в условиях метаморфизма I типа они существенно обогащаются натрием ($\text{Na}_2\text{O} = 0,3\text{--}1,2\%$). Приведем результаты химического анализа (в %) типичного серпентинита Атлантического хребта [127]:

SiO_2	38,15	MgO	40,03
TiO_2	0,03	CaO	0,20
Al_2O_3	0,48	Na_2O	0,60
FeO	8,35	K_2O	0,02
MnO	0,14	H_2O	12,00

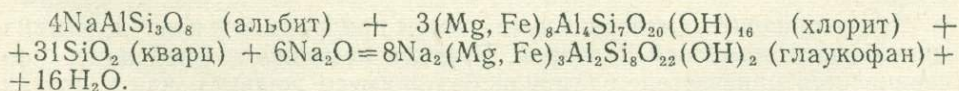
Сумма... 99,98

Рис. 88. Диаграмма сопоставления составов базальтов и гипербазитов Среднего Атлантического хребта с продуктами их метаморфизма и с глаукофановыми сланцами Антильской и Францисканской формаций (цит. по [127, 140])

1 — базальты; 2 — метабазиты (зеленые сланцы и амфиболиты); 3 — спилиты; 4 — глаукофановые метабазиты желоба Пуэрто-Рико (Антильская островная дуга); 5 — глаукофановые метабазиты Францисканской формации (Калифорния); 6 — дуниты и перидотиты; 7 — серпентиниты Среднего Атлантического хребта



На диаграмме (см. рис. 88) наглядно выражено положение глаукофанового метаморфизма (в ряду метаморфических проявлений I типа), отвечающего крайнему проявлению метаморфизма натриевого характера, при котором состав исходных базальтоидов изменяется особенно интенсивно. Так, в Сусунайском метаморфическом поясе на Сахалине, по данным А. Е. Егорова, в глаукофановых сланцах содержание Na_2O варьирует в пределах 3,30—6,74%, составляя в среднем 4,56%, что значительно превышает содержание этого компонента в базальтах (1,30—3,30%) [76]. Аналогичные соотношения выявляются для Урала [118] и многих других регионов — Камчатки, Калифорнии, Альп и др. [76, 77 и др.]. Глаукофановый тип метаморфизма специфичен для офиолитовых поясов и в других геоструктурных зонах не встречается. Глубинные разломы, проникающие в мантийную оболочку Земли, обеспечивают поступление в эти структурные зоны ювенильных флюидов с высоким потенциалом натрия. Глаукофановый метаморфизм носит приразломный характер во многих регионах, локализуясь на фоне более широких процессов спилитизации и зеленокаменного метаморфизма. В этих случаях с приближением к разломам прослеживается последовательное нарастание потенциала натрия флюидов, что отражено в составе амфиболитов, причем переход к глаукофановой фации осуществляется в виде следующей реакции [83]:



Этой реакцией определяется щелочная геохимическая специфика фации глаукофановых сланцев относительно фации зеленых сланцев. Примером может служить аллохимическая зональность, описанная Н. Л. Добрецовым [31] в Пенжинском метаморфическом поясе (Корякское нагорье), где по мере удаления от глубинного разлома устанавливается такая последовательность зон: глаукофановая (глаукофан, лавсонит, хлорит, пумпеллит, эгирин, фенгит, стильпномелан, рибекит и др.) — хлор-меланитовая (глаукофан-кроссит, субглаукофан, актинолит, лавсонит, стильпномелан и др.) — зеленосланцевая (субглаукофан, актинолит, эпидот, пумпеллит, альбит, хлорит, стильпномелан и др.).

Во многих метаморфических поясах размещение глаукофанового метаморфизма контролируется интрузивами гипербазитов. Развитие этого типа метаморфизма пород с приближением к гипербазитам отмечается во многих метаморфических поясах, например в поясе Камуикотан на о. Хоккайдо [175]. На удалении от интрузий гипербазитов здесь широко

распространены низкотемпературные сланцы с лавсонитом, которые с приближением к гипербазитовым телам сменяются более высокотемпературными сланцами эпидот-глаукофановой субфации; с гипербазитами ассоциируют также амфиболиты и горнблендиты. Связь гипербазитов и метаморфизма в данном случае структурная: гипербазитовый магматизм и восходящие потоки натриевых метаморфизирующих растворов приурочены к единой зоне разломов глубинного заложения. Ультраосновные интрузии Камуикотан полностью серпентинизированы. В определенных условиях гипербазитовый магматизм и метаморфизм могут распространяться независимо.

Сложные и нередко противоречивые взаимоотношения метаморфизма, внедрения гипербазитов и серпентинизации отмечаются в ряде метаморфических зон. Так, по данным Н. Л. Добрецова [31] в Пенжинской зоне Корякского нагорья палеозойская толща дислоцирована, метаморфизована и интродирована гипербазитами в основном в верхнем палеозое (300—350 млн. лет). Некоторые определения возраста габброидов, входящих в состав многофазных габбро-перидотитовых массивов, дают более молодой возраст (183—236 млн. лет), что, возможно, указывает на внедрение отдельных интрузий после глаукофанового метаморфизма. Однако данные по гипербазитам Таловско-Маинского антиклинория Пенжинской зоны (Усть-Бельский массив лерцолитов — 315—380 млн. лет) показывают, что и в Корякском нагорье, как и в большинстве метаморфических регионов, внедрение ультраосновных интрузий предшествовало глаукофановому метаморфизму.

Интересны серпентинитовые массивы в метаморфическом поясе Самбагава. Распространение их контролируется разломом Куросегава. Серпентиниты ассоциируют с лавсонит-глаукофан-альбитовыми сланцами и содержат включения лавсонит-эгирин-жадеитовых пород. Вероятно, частично они образовались в результате натриевого метасоматоза и десиликации габброидной породы [31].

Тесная связь глаукофанового метаморфизма с серпентинитами прослеживается также во Францисканской формации на о. Ангела в заливе Сан-Франциско. Здесь метаморфическая толща, пронизанная телами серпентинитов, сложена метаграувакками и альбит-хлорит-лавсонитовыми сланцами с эгириносодержащим жадеитом. Глаукофан в этих породах тяготеет преимущественно к телам серпентинитов, в контактах с которыми образуются крупнокристаллические глаукофаниты. Глаукофаном замещены тела диабазов и габбро-диабазов, входящих в ультраосновные комплексы. С глаукофаном ассоциируют жадеит-эгирин, лавсонит и хлорит.

Глаукофановые и лавсонитовые сланцы приурочены к поясу пермских гипербазитов на Новой Зеландии. Высокая щелочность этих пород подчеркивается присутствием эгирина без примеси жадеита, как в других метаморфических зонах, и рибекита, замещающего эгирин.

Наличие метасоматических натриевых низкотемпературных ореолов вокруг серпентинизированных массивов и в метаморфических зонах Тихоокеанского пояса очень показательно. Можно привести много примеров, подчеркивающих связь серпентинизации с глаукофановым метаморфизмом. Во Францисканской метаморфической зоне в Калифорнии она была прослежена Р. Гресенсом [163]. Эта связь хорошо согласуется с геохимической спецификой серпентинизации в океанических хребтах (см. рис. 88).

Связь серпентинизации с процессами натриевого метаморфизма наглядно выражена в гипербазитовом массиве Пайер на Северном Урале [31]. Массив шириной 15—20 км прослеживается на расстоянии более 150 км. К западному его обрамлению (от широты горы Пайер до верховьев р. Хулга) приурочена зона натриевого метаморфизма (глаукофановые сланцы, жадеититы, гранатовые амфиболиты, эклогитоподобные породы

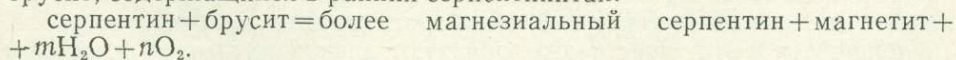
и др.), который затухает с удалением от массива к западу: глаукофановые сланцы сменяются обычными филлитами. Щелочная минерализация охватывает краевую часть массива Пайер, контролируясь разломами и жилами пироксенитов и габброидов. Полосы этой минерализации имеют зональное строение (по направлению к центральным частям полос): дуниты — серпентинизированные дуниты — сланцеватые серпентиниты и серпентин-хлоритовые сланцы — амфиболовые породы с хлоритом — амфиболовые полосчатые альбититы — жадеит-альбитовые породы и жадеититы. Отмечается наложение калиевой минерализации — флогопита, отчетливо цементирующего и замещающего как роговую обманку, так и жадеитит. Флогопит в свою очередь замещается мусковитом. Серпентинизация дунитов относится здесь, как и в других регионах, к низкотемпературным ступеням натриевого метаморфизма, которые характеризуются развитием жадеита, тремолита, актинолита, талька, хлорита, цеолитов. Развитие серпентинизации в едином структурном плане с натриевой минерализацией в массиве Пайер выражено отчетливо.

Аналогичные соотношения намечаются в хребтах Борус и Джебашком в Западных Саянах. Крупные тела гипербазитов здесь также местами совмещаются с зонами глаукофанового метаморфизма и имеют наложенную натриевую минерализацию (альбититы, жадеитовые, магнезиоарфведсонитовые, хлоромеланитовые, андрадитовые и цеолитовые породы), с которой связана серпентинизация гипербазитов.

Ранняя серпентинизация гипербазитов не сопровождается выделением магнетита, в результате ее образуются немагнитные зеленые серпентиниты [141]. Серпентин этой ранней стадии представлен разновидностью, близкой к хризотилу или лизардиту («петельчатый серпентин», по Д. С. Штейнбергу), относительно богатой окисным железом, в значительной мере замещающим кремний. Этому способствует повышенная щелочность растворов, благоприятствующая увеличению степени окисления элементов и вхождению их в кислотные радикалы минералов.

При наложении серпентинизации такого типа степень окисления железа в породах возрастает, и железо частично перераспределяется из хромшпинелидов в серпентин. Имеются примеры, когда все железо в раннем серпентине представлено в окисной форме [141]. Вхождение железа в кислородные тетраэдры, характерное для условий повышенной щелочности растворов, обуславливает относительную обедненность раннего серпентина кремнием. Он также относительно богат водой и содержит тонкораспыленный брусит.

Серпентинизация обычно является полиметаморфическим процессом. Ранние серпентиниты, отвечающие щелочному этапу серпентинизации, частично или полностью перекристаллизуются в антигоритовые серпентиниты, содержащие магнетит (серые магнитные серпентиниты). При этом происходит некоторое восстановление железа и поглощается брусит, содержащийся в ранних серпентинитах:



Все это свидетельствует о прогрессивном характере этого более позднего этапа метаморфизма гипербазитов при ином геохимическом режиме и с выносом из серпентинитов натрия.

Последовательное наложение стадий характерно для метаморфизма офиолитовых поясов в целом, причем всегда наиболее ранние стадии щелочного натриевого метаморфизма сменяются стадиями менее щелочного типа, с одновременным возрастанием роли калия относительно натрия. К поздним стадиям относятся явления серицитизации и мусковитизации эклогитов, глаукофановых и альбит-хлоритовых сланцев и иногда развитие в них биотита. Все эти метаморфические процессы предшествуют становлению гранитоидов; они намечают переход к орогенной стадии развития метаморфических поясов. Наложённая калиевая стадия хоро-

шо выражена в уральских эклогит-глаукофановых поясах (комплексы максютовский и Марун-Кеу).

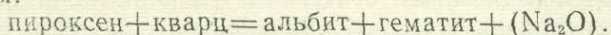
Мусковитизация в максютовском комплексе накладывается на продукты раннего метаморфизма базитов и ультрабазитов (эклогиты, глаукофановые сланцы, лавсонит-хлоритовые породы), обуславливаясь приносом в них калия. Характерны псевдоморфозы мусковита (нередко с цоизитом или эпидотом и альбитом) по кристаллам лавсонита. Они образуются при возрастании температуры, отвечая началу новой стадии метаморфизма калиевого профиля, связанного с формированием интрузий гранитоидов (формационная группа II). Однако гранитоиды в современном эрозионном срезе максютовского комплекса отсутствуют. Иная картина наблюдается в метаморфическом комплексе хребта Марун-Кеу на Полярном Урале, который во многом сходен с максютовским, но в нем широко развиты наложенные процессы гранитоидного магматизма и метаморфизма (I→II→III). В комплексе Марун-Кеу, по данным Н. Г. Удовкиной, также выделяются железистые альмандиновые эклогиты, связанные с габброидами, и магнезиальные эклогиты, входящие в состав ультраосновных комплексов (Слюдяная горка) и образовавшиеся в результате эклогитизации плагиоклазовых перидотитов. Эклогиты Марун-Кеу и вмещающие их слоистые толщи интенсивно изменены в стадию средне- и низкотемпературного метаморфизма (замещены глаукофаном, каринтином, актинолитом, альбитом, хлоритом, лавсонитом и др.), а ультраосновные породы серпентинизированы.

Яркий пример наложения метаморфизма в связи с более поздним развитием гранитоидов представляет зона Сангун в Японии. Метаморфический комплекс Сангун сложен породами слабой степени метаморфизма, ассоциирующими с основными и ультраосновными интрузиями. Встречаются переходы метаморфических пород в неметаморфизованные палеозойские образования. Метаморфические породы представлены большей частью черными и зелеными сланцами, сформировавшимися за счет основных эффузивных, пирокластических или вулканогенно-осадочных пород. Черные сланцы состоят из кварца, серицита, хлорита, альбита и графита. Зеленые сланцы сложены хлоритом, эпидотом и пылевидным слабо раскристаллизованным материалом. Степень метаморфизма пород возрастает с приближением к осевой зоне, к которой приурочены интрузии серпентинитов, содержащие включения альбит-жадеитового состава. Глаукофан распространен в низкотемпературной хлоритовой зоне. В более высокотемпературной зоне содержатся роговая обманка и биотит. На севере о. Кюсю метаморфическая зона Сангун интродуцирована большим количеством гранитов и глубоко метаморфизована. Граниты, названные гранитами Итосима и Асакура, образуют удлиненные массивы (длиной до 90 км и более при ширине до 30 км), согласные или почти согласные с вмещающими кристаллическими сланцами. Они представлены гранодиоритами, тонолитами и биотитовыми гранитами, всегда обладают гнейсовидной текстурой. Наоборот, граниты мелового возраста, внедрившиеся в этот пояс позже, образуют дискордантные тела, причем приконтактные изменения в связи с ними ограничены очень узкими зонами.

В Тихоокеанском поясе описано множество примеров подобного полиметаморфического развития офиолитовых и других вулканогенных метаморфических поясов [77].

Таким образом, по геохимической специфике глаукофановый метаморфизм специфичен. Это единственный тип метаморфизма, с которым связано развитие щелочной минерализации. Глаукофан (субщелочной амфибол) находится в смеси со щелочным амфиболом (рибекитом), натриевый пироксен (жадеит) образует твердый раствор со щелочным пироксеном (эгирином). Кроме того, щелочной пироксен (эгирин) и амфиболы (рибекит и др.), присутствуют в сланцах в виде самостоятельных

минералов. Глаукофановые (голубые) сланцы, особенно с эгирином, рибекитом, в отличие от зеленых сланцев могут возникать только при высоком химическом потенциале натрия в метаморфизующих растворах. В этом главная специфика глаукофанового метаморфизма, отличающая его от других типов даже в тех случаях, когда валовой привнос натрия в слоистые толщи невелик. Благодаря высокой щелочности растворов метаморфическая перекристаллизация пород происходит при относительно низкой температуре, что вызывает образование минералов высокой плотности (лавсонита, арагонита, эгирин-жадеитового пироксена), типичных для глаукофанового метаморфизма. Низкотемпературное положение голубых сланцев относительно зеленых прослеживается в некоторых метаморфических комплексах, где оба типа сланцев находятся в единой зональности [176], например в горах Канто, пояс Санбагава в Японии, или в Новой Зеландии, где глаукофановые проявления находятся в одной зоне с пренит-пумпеллитовыми. Растворы, вызывающие глаукофановый метаморфизм, характеризовались низким парциальным давлением воды, что обусловило относительную подавленность процессов гидратации минералов и вхождение безводных минералов (пироксенов эгирин-жадеитового ряда) в низкотемпературные ассоциации глаукофановых сланцев, метаграувакк и измененных базальтоидов. В базальтоидах они встречаются в составе минералов, слагающих миндалины. В исследовании генезиса эгирин-жадеитовых пироксенов, образующихся в низкотемпературных условиях глаукофанового метаморфизма, важен учет такого фактора метаморфизма, как щелочность растворов (химический потенциал натрия). Ранее было показано [73], что щелочность растворов очень существенно влияет на пределы устойчивости эгирин-жадеитовых пироксенов, снижая предел устойчивости по давлению их парагенезисов с кварцем:



Глаукофановый метаморфизм в его типичном проявлении соответствует фациям 3 и 5 (повышенного давления и пониженной температуры, см. рис. 86). К фации 3 относятся наиболее низкотемпературные проявления глаукофанового метаморфизма, в результате которых образуются хлоритовые породы с лавсонитом, жадеитом, кварцем, альбитом, арагонитом. К более высокотемпературной фации 5 принадлежат глаукофановые сланцы с актинолитом, эпидотом, которые в высокотемпературной части этой фации могут входить в ассоциацию с альмандиновыми эклогитами повышенной щелочности. Эти эклогиты отличаются от других типов эклогитов сочетанием очень железистого граната (альмандина) с магниальным клинопироксеном (омфацитом), что связывается с относительно низкой температурой их образования. Хотя фации глаукофанового метаморфизма отвечают повышенному давлению (фации 3 и 5), величина его значительно ниже давления, при котором происходит гранулитовый высокотемпературный метаморфизм, ведущий к образованию пород со средним составом альмандин-пиропового граната (фации 8, 9, 11 и др.). Эти соотношения показывают, что древние докембрийские щиты и фанерозойские орогенические зоны, в которых обнажаются гранулитовые комплексы, эродированы значительно глубже, чем офиолитовые пояса глаукофанового метаморфизма. Завышение давления при оценке параметров глаукофанового метаморфизма объясняется неточностью экспериментального определения положения жадеитовых равновесий в низкотемпературной области, где реакции между минералами сильно заторможены. Большие трудности возникают также при прямой экспериментальной оценке низкотемпературного влияния щелочности растворов на жадеитовые равновесия. Термодинамический расчет в данном случае представляется более эффективным.

Оценки величин давления, при котором происходил метаморфизм, имеют особенно важное значение для приблизительного определения глу-

бины эрозионного среза метаморфических поясов (соответствие давления и глубины отражено на рис. 86). Это единственный подход к разрешению проблемы глубинности, имеющей первостепенное значение во всякого рода геологических реконструкциях. Общегеологический подход к оценке глубины эрозионного среза на основе анализа стратиграфических разрезов затрудняется сложностью пликативной и надвиговой структуры метаморфических поясов. В некоторых работах по метаморфизму глубина эрозионного среза ошибочно отождествляется с мощностью стратиграфического разреза, что является отголоском отживающих представлений о так называемом метаморфизме погребения [176]. По этим представлениям, метаморфизм по своей природе отождествляется с диагенезом (литификацией), т. е. с процессом изменения осадков одновременно с погружением слонстых толщ на глубину при накоплении геосинклинальных отложений. В этом случае действительно глубинность метаморфизма должна была бы определяться мощностью вышележащих пород. Однако метаморфизм принципиально отличается от диагенеза (литификации). Метаморфизм — процесс эндогенный, связанный с дислокациями в земной коре и с восходящими флюидными потоками. В этом отношении он ближе к магматизму, чем к диагенезу — явлению в общем экзогенному, связанному с воздействием на осадки поверхностных вод, просачивающихся сверху или освобождающихся при уплотнении и дегидратации осадков при их погружении на глубину. Диагенез в его прогрессивном развитии подразделяется на стадии, высшая из которых (катагенез) характеризуется появлением в породах полевых шпатов, серицита, хлорита, кварца, цеолитов, эпидотовых минералов и др. Литифицированные породы (на высшей ступени) и метаморфические породы (на низшей ступени) могут быть сходны по минеральному составу. Однако они принципиально различаются по геологическим условиям залегания: метаморфические породы типичны для дислоцированных толщ (складчатые пояса и др.), зон глубинных разломов или интрузивных внедрений, низкотемпературные их фации связаны обычно с более высокотемпературными в единой метаморфической зональности. Литифицированные породы залегают вне зон тектонических дислокаций и магматических проявлений. Метаморфизм по отношению к ним отвечает более поздним стадиям развития геосинклинального процесса. Он отчасти совмещается с завершением складчатых движений (тип I) и достигает максимума в постскладчатый орогенический период (типы II и III). В результате складчатости и надвиговых движений мощность сиалической коры возрастает во много раз относительно размеров стратиграфических колонок, и дислоцированные толщи нижних частей стратиграфических разрезов под нагрузкой вышележащих складчатых сооружений погружаются на большие глубины, где происходит их ранний (догранитный или предорогенный) метаморфизм. В дальнейшем происходит усиление флюидного теплового потока, прогрессивный метаморфизм, гранитообразование и, как следствие этого, воздымание складчатых сооружений, свойственное орогенической стадии геосинклинального развития с соответствующим изменением типа метаморфизма I—II. Интенсивность воздымания и глубина эрозионного среза метаморфических зон прямо связаны с тепловым режимом метаморфизма (более высокотемпературные зоны подвергаются более интенсивному воздыманию). В результате в зональных метаморфических поясах зоны максимального метаморфизма и гранитизации («оси метаморфизма») эродированы глубже по сравнению со средне- и низкотемпературными зонами. Дифференциальная интенсивность восходящих движений зональных метаморфических поясов нередко приводит к образованию разрывных нарушений, по которым высокотемпературные зоны взбрасываются (приподнимаются) относительно более низкотемпературных. В результате возникают последовательности зон, различающихся по температуре и давлению, которыми намечаются свя-

зи между этими параметрами (фациальные серии, см. рис. 86). Классическим примером зональности, отвечающей рассматриваемому типу метаморфизма (I, см. рис. 86), является разрез Францисканской формации в Калифорнии (севернее Сан-Франциско), описанный во многих работах [176]. Францисканская формация, сложенная граувакками, базальтоидами, глинистыми, кремнистыми и карбонатными породами и прорванная многочисленными интрузивами гипербазитов, интенсивно дислоцирована и метаморфизована в поздней юре и мелу. В ее поперечном разрезе общей протяженностью около 150 км с юго-запада на северо-восток выделяются три соизмеримые метаморфические зоны: цеолитовая (ломонтитовая) — пумпеллиитовая — лавсонит-жадеитовая с тектонически взброшенными блоками эклогитов. Глаукофановые сланцы развиты главным образом в лавсонит-жадеитовой зоне, непосредственно примыкающей к разлому, отделяющему Францисканскую формацию от формации Сьерра-Невада, ограничивающую ее с северо-востока. Намечающаяся в строении Францисканской формации последовательность метаморфических зон (ломонтитовые породы — пумпеллиитовые породы — лавсонитовые породы — эклогиты) отвечает сопряженному возрастанию температуры и давления (глубинности метаморфизма). Начальная зона ломонтитовых пород отвечает давлению менее 2 кбар и температуре 100—200° С, тогда как лавсонит отвечает давлению более 2 кбар [74, 176] и температуре порядка 200—300° С. Жадеитовые породы и эклогиты отвечают еще более высоким значениям температуры и давления. В целом намечается корреляционная линия I (см. рис. 86).

Развитие цеолитовых пород в наиболее низкотемпературных зонах характерно для метаморфизма I типа, отражая свойственную ему крайнюю бедность метаморфических флюидов углекислотой (подавленность явлений карбонатизации). Эта специфика метаморфизма некоторое время сохраняется в метаморфических зонах, когда намечаются элементы перехода к метаморфизму II типа, признаком чего является внедрение в подвижные пояса интрузий габброидов и кварцевых диоритов. Об этом можно судить по характеру метаморфизма, описанному А. Миширо в горах Гандзава в Японии [176]. Примером может служить метаморфическая зональность, контролируемая интрузивом кварцевых диоритов в 70 км юго-западнее Токио: амфиболиты и зеленые сланцы — альбит-ломонтитовые породы — альбит-анальцит-гейландитовые породы — морденит-клиноптилолитовые породы — неизменные пирокластические породы основного состава. Зональность имеет размах порядка 15 км, причем контуры метаморфических зон строго следуют очертаниям интрузива кварцевых диоритов, в связи с внедрением которых она образовалась. Однако в общем с переходом к более поздним стадиям внедрения в подвижные зоны кварцевых диоритов и гранитов характер метаморфизма в них радикально изменяется (I—II—III), что прежде всего выражается в исчезновении силикатов, богатых кальцием (цеолитов, лавсонита, пренита, пумпеллиита), и щелочной минерализации. Однако натриевый тип метаморфизма в некоторой мере еще сохраняется. Он свойствен предорогенной (I) и раннеорогенной (II) стадиям развития подвижных складчатых поясов (на островных дугах и на активных окраинах континентов).

МЕТАМОРФИЗМ ОРОГЕННОЙ СТАДИИ

Метаморфизм II типа, сопряженный с развитием кварцевых диоритов (глубинных аналогов андезитов), плагиогранитов и плагиомигматитов, ярко и разнообразно представлен в разновозрастных метаморфических зонах (от докембрия до палеогена) Тихоокеанского подвижного пояса [77]. Типичная петрохимическая направленность метаморфизма этого

типа выявлена в зональности Срединного хребта на Камчатке, описанной М. М. Лебедевым (в скобках — молекулярное отношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$): филлиты (1,31) — ставролитовые сланцы (1,96) — гранат-биотитовые плагиогнейсы (2,44) — биотитовые плагиогнейсы (2,73). В этом ряду метапелитов намечается последовательное сближение состава пород с плагиомигматитами и плагиогранитами из наиболее высокотемпературной плагиогнейсовой зоны метаморфизма [76, 77]. Однако развитие прогрессивной метаморфической зональности и образование плагиогнейсов в результате аллохимического метаморфизма, с привнесом Na_2O (с 0,59 до 3,68%) и небольшим выносом K_2O (с 2,98 до 2,06), несколько предшествуют мигматизации и внедрению плагиогранитов, которыми намечается регрессивный этап метаморфической зональности. Высокотемпературные плагиогнейсовые зоны приурочены к осям антиклинориев, с удалением от них метаморфизм последовательно снижается до фации филлитов и глинистых сланцев. Характерно распределение по зональности этого типа полиморфных модификаций Al_2SiO_5 . В метаморфических зонах Срединного хребта Камчатки прослеживается распределение полиморфных модификаций Al_2SiO_5 , типичное для фациальных серий рассматриваемого типа (II): в низкотемпературной зоне филлитов распространен андалузит, а в высокотемпературной гнейсово-мигматитовой зоне — силлиманит и кианит [77]. Этим распределением намечается нарастание литостатического давления (глубины эрозийного среза метаморфических зон) при повышении температуры метаморфизма (II, см. рис. 64). Оно свидетельствует о прямой корреляции между интенсивностью метаморфизма (восходящих флюидных тепловых потоков) и скоростью дифференцированного по блокам орогенического подъема складчатых областей.

В эволюционном ряду метаморфизма I—II—III (см. рис. 64) интенсивность вертикальных тектонических движений, дифференцированность их по блокам и интенсивность химического воздействия ювенильных флюидов на породы в общем ослабевают. Метаморфические зональности в перечисленной последовательности типов метаморфизма становятся все более изобарическими, что только отчасти отображено на диаграмме (см. рис. 64) последовательным выполаживанием корреляционных линий I, II, III, отвечающих уменьшению величины производной dP_s/dT . Многочисленные примеры региональных метаморфических зональностей, близких к изобарическим (с небольшой величиной dP_s/dT), описаны в монографии С. П. Кориковского [65], в которой детально прослежены изменения парагенезисов минералов переменного состава метапелитов от самых низкотемпературных зон филлитов и глинистых сланцев до высокотемпературных гнейсовых зон, совмещающихся с мигматитами.

Хотя в последовательности I—II—III интенсивность химического преобразования пород ослабевает, аллохимический характер метаморфизма доминирует во всем этом эволюционном ряду, в котором ярко выраженная тенденция привноса натрия сменяется в общем тенденцией его выноса, и натриевый характер метаморфизма (I, II) сменяется калиевым (III).

Калиевый тип метаморфизма (III) наиболее ярко выражен в карбонатно-терригенных формациях, в которых доминируют глинистые отложения, первично обогащенные калием (Ханкайский кристаллический массив в Приморье, Ладожская формация, Патомское нагорье и др.). Натриевый характер ювенильных флюидов в значительной мере подавляется в подобных терригенных формациях, в результате чего проявление I и II типов метаморфизма в них редуцируется и доминирует метаморфизм III типа. Патомское нагорье представляет наиболее наглядный пример подобных образований благодаря широкому развитию региональной метаморфической зональности, занимающей в общем несоглас-

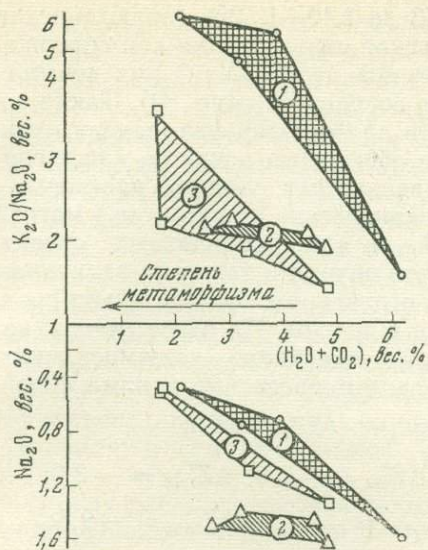
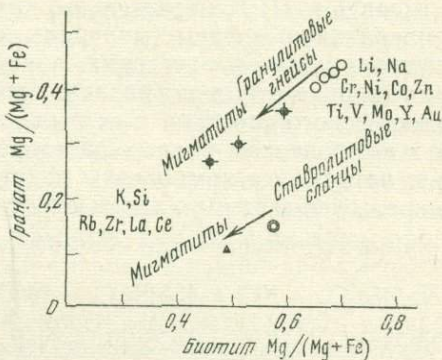


Рис. 90. Типичное соотношение составов граната и биотита в метаморфических породах и замещающих их мигматитах в условиях фаций гранулитовых гнейсов и ставролитовых сланцев (по данным [107]) с характеристикой привноса-выноса химических элементов

Рис. 89. Средние составы метапелитов Патомского нагорья (по табл. 39, [112])

1 — анангрская свита; 2 — валухтинская свита; 3 — пурпольская свита



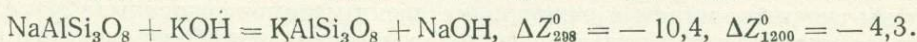
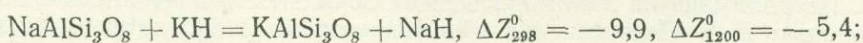
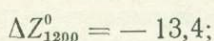
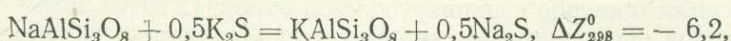
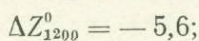
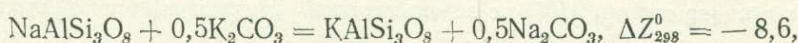
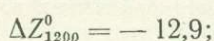
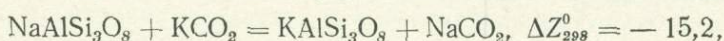
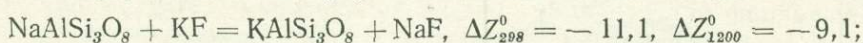
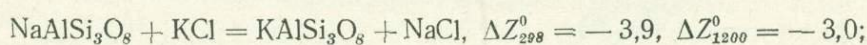
ное положение по отношению к напластованию пород. Степень метаморфизма изменяется в очень широком диапазоне от филлитов и глинистых сланцев до гнейсов, в зонах которых развиты калиевые мигматиты и граниты. Петрохимически метаморфическая зональность в метапелитах исследовалась Б. В. Петровым и В. А. Макрыгиной [112], которыми выведены средние составы в различной степени метаморфизованных метапелитов сходного стратиграфического положения. Наиболее показательные подборки таких пород (со значительным изменением содержания летучих компонентов) представлены в табл. 39. Они отражают общие петрохимические тренды метапелитов при метаморфизме III типа. Наиболее показательно снижение в них содержания натрия (Na_2O): с

Таблица 39

Средний химический состав (в вес.%) метапелитов в разных метаморфических зонах (Патомское нагорье [112])

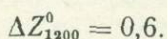
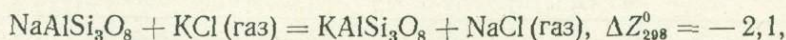
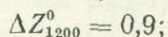
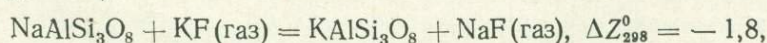
Порода	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	$\Sigma\text{Fe}_2\text{O}_3$	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	П. п. п.
Углистые железистые метапелиты анангрской свиты	62,60	1,13	18,60	4,48	0,07	3,24	0,40	1,60	2,52	6,16
	62,90	1,32	19,45	6,24	0,10	1,69	0,53	0,70	3,89	3,89
	62,74	1,26	18,25	8,16	0,10	1,87	0,56	0,76	3,49	3,23
	65,44	1,15	17,75	8,86	0,11	1,20	0,36	0,47	2,96	2,10
Бурошпатовые метапелиты валухтинской свиты	63,64	0,98	17,10	6,13	0,08	3,71	0,41	1,63	3,12	4,78
	57,64	0,91	18,00	8,46	0,11	5,75	0,92	1,45	3,01	4,51
	61,34	0,94	17,60	7,85	0,10	4,47	1,12	1,40	3,10	3,16
	64,23	0,98	17,50	7,31	0,07	3,52	0,60	1,50	3,17	2,62
Высокоглиноземистые метапелиты пурпольской свиты	47,82	1,26	30,30	12,20	0,11	1,17	0,21	1,33	1,86	4,85
	49,50	1,15	28,90	13,37	0,15	0,58	0,31	1,07	2,02	3,31
	50,54	1,16	32,00	11,63	0,20	0,41	0,24	0,48	1,07	1,75
	50,90	1,20	28,60	11,35	0,16	0,77	0,42	0,52	1,89	1,68

1,60 до 0,47% (анангская свита), с 1,63 до 1,40—1,50% (валюхтинская свита) и с 1,33 до 0,48—0,52% (пурпольская свита), тогда как содержание калия изменяется мало, поэтому отношение K_2O/Na_2O при повышении степени метаморфизма существенно возрастает (рис. 89). Такие соотношения представляются нормальными для метаморфизма, если метаморфические флюиды первоначально не обогащены натрием, как в случае типов I и II. Действительно, в равновесиях водные растворы — алюмосиликатные фазы (минералы, вулканические стекла и др.) натрий концентрируется в растворах, а калий — в алюмосиликатных средах. Эта специфика отражает различие свойств натрия и калия по величинам их химического сродства к силикатным структурам относительно сродства к компонентам водных растворов и флюидов. По отношению к калию и натрию все компоненты ведут себя однотипно — алюмосиликатные среды обогащены калием относительно равновесных с ними флюидов любого компонентного состава, например (ΔZ_T^0 , ккал):



Все эти реакции смещены вправо, отражая общую закономерность относительной концентрации натрия в растворах, равновесных с алюмосиликатными средами, которые при этом обогащаются калием.

Эти расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными [49]. Отклонение намечается только для крайних натриевых составов ($Na/(Na+K) > 0,8$), где водно-солевой раствор несколько обогащен калием относительно равновесного с ним полевого шпата (альбита). Другое отклонение от рассматриваемой закономерности выявляется при высокой температуре для газовых галогенидных молекул, равновесия которых с полевыми шпатами характеризуются такими реакциями (ΔZ_T^0 , ккал):



Судя по ним, при высоких температурах в галогенидную газовую фазу калий переходит в большей пропорции, чем натрий. Эти соотношения могут иметь значение для флюидно-магматических процессов: отделение галогенидных флюидов от щелочных базальтовых магм может приводить к повышению в них отношения натрия к калию. Однако для интерпретации метаморфических процессов они не имеют значения, и можно полагать, что флюиды или растворы любого состава, первоначально

не обогащенные натрием, должны вызывать метаморфические изменения пород с возрастанием в них калий-натриевого отношения. Эти соотношения универсальны и относятся не только к метаморфизму. В осадочном процессе глинистые отложения являются относительными концентраторами калия: отношение калия к натрию в них значительно выше, чем в морской воде, из которой они осаждаются. Всякие изменения магматических пород (в лавах, туфах, граувакковых песчаниках и др.) под воздействием морской воды направлено в сторону обогащения их калием, тогда как морская вода имеет преимущественно натриевый состав. Эта контрастность водно-силикатного распределения щелочных металлов особенно наглядно проявляется при изменении стекловатых базальтовых лав на океаническом дне. В зоне воздействия на них морской воды они существенно обогащаются калием с разложением вулканического стекла, подвергаясь петрохимическим преобразованиям (с возрастанием отношения калия к натрию), противоположным процессам спилитизации, при которых калий-натриевое отношение уменьшается [77].

В силу рассматриваемой закономерности калий-натриевого распределения флюидно-магматическое взаимодействие обуславливает одну из наиболее устойчивых петрохимических тенденций магматизма, которая выражается в возрастании калийности пород $[K/(K+Na)]$ в магматических эволюционных рядах различного типа. Особенно показательно это для корового магматизма андезитовых (вулканических) и гранитоидных серий (II, см. рис. 64). Даже в карбонатно-терригенных складчатых формациях типа Патомского нагорья в развитии гранитоидного магматизма выделяется более ранний (натриевый) и более поздний (калиевый) этапы: «ранний этап — плагиомигматизация пород — отделен во времени тектоническими подвижками от следующего этапа — калишпатовой мигматизации» [112, с. 316].

Развитие магматизма в земной коре тесно связано с метаморфизмом, особенно в глубинных зонах повышенного флюидного давления. Под влиянием флюидов температуры кристаллизации магматических расплавов понижаются на несколько сот градусов, и условия развития магматизма и метаморфизма могут перекрываться. Мигматизация может происходить при температурах, более низких сравнительно с кульминационными этапами гранулитового метаморфизма, и представлять явление регрессивного характера. Этим объясняется широкое развитие при мигматизации процессов гидратации и окисления минералов (замещение пироксенов и полевых шпатов роговой обманкой, биотитом, магнетитом и др.). Понятие «ультраметаморфизм» (широкая мигматизация метаморфических пород) утрачивает в этом случае буквальное значение как проявление наивысшей по температуре степени метаморфизма. Очевидно, переход к орогенической стадии развития подвижных складчатых поясов сопряжен с изменением флюидного режима в сторону усиления во флюидах роли окисленных компонентов (H_2O , CO_2), что приводит к развитию мигматитов, особенно широкому в метаморфических сериях III типа (см. рис. 86). Это совмещение устойчивости гранитоидов и мигматитов с метаморфическими фациями схематически отображено на рис. 89. Мигматиты II и мигматиты III отвечают полям устойчивости гранитоидных магм в метаморфических сериях II и III типов (по схеме рис. 86) по мере повышения во флюидах парциальных давлений H_2O , фтора, бора и других компонентов, стабилизирующих кислые расплавы. Гранитоидный магматизм вписывается, таким образом, в систему метаморфических минеральных фаций, получая экстенсивное развитие в глубинных зонах метаморфизма. Поэтому переход к орогеническим стадиям эволюции подвижных складчатых поясов, с которыми связана эволюция метаморфизма I→II→III, обусловлен усилением роли гранитоидного магматизма и мигматизации слоистых толщ. Однако в поясах фемичес-

кого профиля, в которых эволюция метаморфизма ограничена I→II типами, гранитообразование более затруднено по сравнению с существенно терригенными складчатыми поясами, в которых доминирует метаморфизм II→III типов. Поэтому магматизм и метаморфизм специфичны в различных типах геосинклинальных разрезов [77, 83 и др.]. Основным механизмом развития мигматитов и внедрения гранитных интрузий в глубинных условиях является магматическое замещение при посредстве трансмагматических флюидов подкорового происхождения. При этом имеет место селективное (избирательное) усвоение гранитными магмами компонентов замещаемых слоистых пород, благодаря чему гранитоидный магматизм в глубинных зонах земной коры приобретает очень большой размах, становясь сопоставимым по экстенсивности с базальтоидным магматизмом в эффузивных сериях. Гранитизация нередко сопровождается широким и интенсивным аллохимическим метаморфизмом окружающих пород; в ходе ее происходит площадная миграция не только петрогенных, но и рудогенных металлов. Так, в глубинных мигматитовых зонах в связи с гранитизацией происходит интенсивный вынос рассеянных металлов (кобальта, никеля, хрома, ванадия, молибдена, иттрия, лития) и некоторый привнос рубидия, циркония, легких лантаноидов. Миграция рудных металлов рассматривалась во многих работах [13, 97 и др.]. Эти данные свидетельствуют об интенсивном развитии флюидной (гидротермальной) деятельности в прогрессивную стадию, которая, однако, не ведет к развитию рудообразования. Действительно, в связи с метасоматозом магматической стадии отмечались только незначительные концентрации титанистого магнетита, например в магнетитно-скарновых месторождениях Южной Якутии, золота в терригенных толщах [13] и др. В общем с флюидной (гидротермальной) деятельностью в прогрессивный период гранитизации и аллохимического метаморфизма процессы значительной концентрации рудогенных металлов не связаны. Большинство тяжелых металлов (Co, Ni, Cr, Mo, Sn, Cu, Au, Ag и др.) в этот период подвергаются рассеянию и выносу из зон прогрессивного флюидного воздействия гранитоидных магм. При этом подобные соотношения сохраняются в широком диапазоне температурных условий.

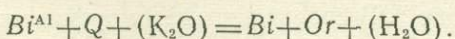
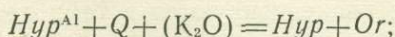
На диаграмме (см. рис. 89) видно различное фациальное положение мигматитов, которые могут ограничиваться крайне высокотемпературными гранулитовыми зонами (фации 11, 12) или распространяться в области более низкой температуры (фации 8, 7), отвечая в этом случае более высокому флюидному давлению. Изменение флюидного режима сопряжено со смещением температурных границ между метаморфическими фациями: при повышении давления H_2O они смещаются в более высокотемпературную область вследствие повышения устойчивости водных минералов и их парагенезисов. Совмещение мигматитовых полей со среднетемпературными фациями при повышении водного давления обусловлено суммарным эффектом (снижением температуры кристаллизации расплавов и повышением устойчивости водных минералов). На рис. 89 это совмещение условно полностью относится за счет расширения полей мигматитов, которые существенно различаются в зависимости от их фациальной принадлежности, что устанавливается многими методами, например по распределению компонентов между равновесными минералами. На рис. 90 представлена диаграмма Л. Л. Перчука [107], на которой сопоставляются составы граната и биотита высокотемпературных (гранулитовых) гнейсов, среднетемпературных ставролитовых сланцев и замещающих их мигматитов в условиях высокотемпературного гранулитового метаморфизма и в среднетемпературных условиях развития ставролитовых сланцев. Оба эти случая отражают общую закономерность возрастания железистости минералов при замещении метаморфических пород мигматитами и гранитами. При этом выдерживается в

первом случае высокотемпературное (гранулитовые гнейсы и мигматиты), а во втором — среднетемпературное (ставролитовые сланцы и мигматиты) распределение компонентов между гранатом и биотитом.

Таким образом, температурный режим метаморфизма в общем сохраняется при мигматизации, которая непосредственно продолжает метаморфизм. Развитие мигматитов и гранитов в метаморфических зонах намечает переход к регрессивной стадии, что проявляется в усилении гидратации минералов (пироксены замещаются биотитом, роговой обманкой), но по коэффициентам распределения элементов между минералами снижение температуры не улавливается. Соотношения, отражаемые диаграммой (см. рис. 90), типичны для гранито-гнейсовых комплексов. Так, по данным Н. П. Щербака, в западной части Украинского щита гранат-биотитовые гнейсы характеризуются изменением коэффициента распределения железа и магния (K) между гранатом и биотитом от $K=4,5$ (железистость граната 78,8, железистость биотита 39,0) до $K=6,1$ (железистость граната 78,2, железистость биотита 37,2), что определяет принадлежность их к амфиболитовой фации метаморфизма. В гранат-биотитовых гранитах, замещающих гнейсовые толщи, устанавливается более высокая железистость минералов при сходной константе распределения между ними железа и магния ($K=5,3$, железистость граната 85,7, железистость биотита 52,8).

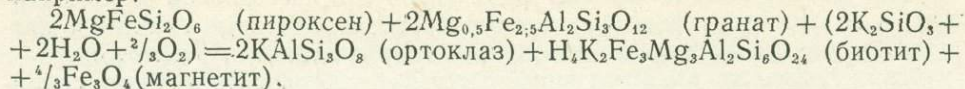
Образование мигматитов и гранитов в глубинных зонах является естественным звеном эволюции метаморфизма на орогенических стадиях развития складчатых поясов (II—III). Эти стадии характеризуются в общем восходящими движениями, дифференцированными по отдельным блокам, и этапы метаморфизма и гранитизации могут разобщаться тектоническими дислокациями и контролироваться разломами. Так, в Патомском нагорье метаморфизм и мигматизация разделяются дислокациями, создавшими новый структурный план, вследствие чего мигматитовые зоны могут занимать секущее положение относительно метаморфической зональности [112]; дислокациями нередко разделяются отдельные этапы мигматизации (более ранняя, натриевая и более поздняя, калиевая мигматизация). В докембрийской Ладожской формации интрамигматитовый этап дислокаций сопровождается внедрением долеритов, дайки которых рассекают ранние мигматиты и подвергаются более поздним дислокациям и мигматизации.

Переход от собственно метаморфизма к мигматизации сопровождается, как отмечалось (см. рис. 90), изменением флюидного режима с усилением привноса-выноса компонентов (привнос K , Si ; вынос Na , Ca , Mg , Fe и др.). При этом темноцветные минералы (пироксены, биотит, роговая обманка) обедняются глиноземом, что характеризуется реакциями типа:



Глиноземистый гиперстен (Hyp^{Al}) и биотит истонит-сидерофиллитового ряда (Bi^{Al}), обычные в метаморфических породах, перекристаллизовываются при мигматизации с понижением в них содержания глинозема (Hyp , Bi), который переходит в состав новообразованного калиевого полевого шпата (Or). Это является минералогическим признаком повышения щелочности флюидов с переходом от собственно метаморфической стадии к стадии мигматитов. В прямой связи с этим находится обогащенность флюидов кремнеземом, который растворим в щелочных растворах и должен осаждаться по мере обеднения растворов калием в ходе развития мигматизации. Соответствующие химические реакции, отражающие метаморфизм стадии мигматизации, можно представить с участием растворов силикатов щелочных металлов (K_2SiO_3 , K_4SiO_4 и др.),

например:



Кремнево-калиевый по геохимическому типу метаморфизм сопровождается развитием калиевого полевого шпата и биотита, замещающих пироксены, гранат, кордиерит, силлиманит, и повышением степени окисления железа (с обычным выделением магнетита).

Показателем кислотно-щелочного режима минералообразования является поведение редкоземельных элементов. При мигматизации в породах увеличивается содержание лантана, церия и близких им элементов с низким электросродством (см. табл. 14) и понижается содержание иттербия и сходных с ним элементов высокого электросродства. Это изменение состава редкоземельных элементов аналогично тому, которое отмечалось при переходе от толеитовых базальтов к щелочным (см. рис. 15). Редкоземельные элементы в общем ведут себя подобно щелочным, из числа которых наиболее щелочные (калий, рубидий) накапливаются при мигматизации, а менее щелочные (литий, натрий) выносятся растворами.

Мигматизация пород характеризуется широким выносом из них железо-магнезиальных компонентов (содержание темноцветных минералов понижается), причем магний выносится в большей мере, вследствие чего железистость минералов возрастает (см. рис. 90).

Детальные данные по привносу-выносу компонентов по стадиям мигматизации и гранитизации приведены в работе Б. В. Петрова и В. А. Макрыгиной [112] для Патомского нагорья. На раннем этапе плагниомигматизации происходит вынос магния, железа, кальция, марганца и привнос кремния и натрия, при неизменном содержании калия или с его некоторым выносом или привносом. Интенсивность привноса-выноса компонентов возрастает с переходом ко второму этапу калиевой мигматизации, в который составы пород существенно нивелируются, приближаясь в целом к составу лейкократовых гранитов. Происходит интенсивный привнос калия и кремния и вынос всех других петрогенных элементов, перечисляемых ниже в порядке понижения интенсивности выноса — Mg, Ca, Ti, Fe, Al, Na. В целом процесс можно трактовать как региональное проявление кремнещелочного метаморфизма (с кремненатриевым и кремнекалиевым этапами), при котором изменяется в породах также содержание элементов-примесей в такой последовательности [112]: выносятся Sr—Ni—Co—Zn—Ti—V—Y—Au—Li—F; интенсивно накапливаются Rb—Ba—Pb—La—Ce—Zr. В общем геохимическое поведение элементов-примесей отражает поведение петрогенных элементов: вынос железо-магнезиальных компонентов сопровождается выносом тех элементов-примесей, которые концентрируются в темноцветных минералах (в биотите и др.), и накоплением элементов, связанных с полевыми шпатами (Pb, Ba, Rb и др.). В собственно метаморфический (предмигматитовый) период подобная лейкократовая тенденция изменения состава пород не проявляется и соответственно прослеживаются иные закономерности региональной миграции элементов-примесей. Они определяются вариациями емкости по отношению к ним породообразующих минералов, которая зависит от степени метаморфизма. При увеличении степени метаморфизма возрастает восстановленность железа в темноцветных минералах и, как показывают данные по Патомскому нагорью [112], повышается их изоморфная емкость в отношении меди, кобальта, никеля, марганца, которые существенно накапливаются в высокотемпературных метаморфических зонах. Металлы перечислены в порядке понижения интенсивности их накопления, и отношения Cu/Ni, Cu/Co, Cu/Mn, Co/Ni и т. д. значительно повышаются при увеличении степени метаморфизма пород. Интенсивность накопления меди по мета-

морфическим зонам I—IV характеризуется особенно большими значениями (в отн. % [112, стр. 177]): I — 100, II — 181, (III+IV) — 217.

Перечисленные элементы по их геохимическому поведению при метаморфизме противоположны бору, золоту, урану, оптимальные условия концентрации которых отвечают низкотемпературным зонам. При повышении степени метаморфизма содержания их в породах закономерно падают (до 70 отн. % [112]). Эти данные показывают, что региональный метаморфизм может быть эффективным фактором концентрации или рассеяния не только петрогенных элементов, но и элементов-примесей. Выявляется определенное химическое сродство элементов (положительное или отрицательное) к метаморфическим зонам, контролирующее их осаждение из метаморфизирующих растворов и накопление в породах или, наоборот, растворение и вынос. Однако закономерности, выявленные для Патомского нагорья [112], не универсальны, а отвечают конкретному типу метаморфизма и составу метаморфизирующих растворов.

Метаморфизм орогенической стадии (II—III), сопряженный в складчатых поясах с развитием корового магматизма, является главным процессом формирования земной коры континентального типа (с гранито-гнейсовым слоем и мощным слоем пород основного состава). Как подчеркивалось выше, переход от магматизма толеит-базальтового типа (I, см. рис. 64) к лапарит-андезитовому (гранитондному в плутонической фации) магматизму (II, см. рис. 64) в геотектоническом развитии складчатых систем коррелируется с последовательным увеличением мощности земной коры до 60—70 км, как в Центральных Андах (см. рис. 77). Эта зависимость [175] в полной мере может быть отнесена и к метаморфизму, формационное развитие которого (I—II—III) также коррелируется с увеличением мощности земной коры островных дуг и активных континентальных окраин с превращением ее из океанической в кору континентального типа. Рассмотрим подробнее соотношения между типами метаморфизма и строением земной коры. Метаморфизм I типа свойствен подвижным зонам, которые развиты или непосредственно на океанической коре (срединные океанические хребты и структуры глубоководных желобов), или на эмбриональной коре переходного типа небольшой мощности и без гранито-гнейсового слоя. Срединные океанические хребты по глубинному строению характеризуются воздыманием базальтового слоя и поверхности Мохо, которая выходит на относительно небольшие глубины (порядка 10 км), а также разуплотнением мантийного субстрата (снижением скорости сейсмических волн с 8,5 до 7,2 км/сек). В истории развития этих своеобразных подвижных поясов выделяется этап рифтогенеза и возникновения грабеноподобных структур прогибания, сопровождаемый мощными излияниями базальтовых лав и накоплением глубоководных осадков. К началу глыбовых перемещений приурочено внедрение гипербазитов и затем метаморфизм регионального размаха. Именно с метаморфизмом, по-видимому, связано разуплотнение глубинных зон и, как следствие, воздымание срединных океанических хребтов. Метаморфические превращения пород в срединных океанических хребтах выражаются в превращении базальтов в спилиты, хлоритовые сланцы, амфиболиты, а гипербазитов — в серпентиниты, тальковые и амфиболовые породы. Ранние этапы метаморфизма характеризуются интенсивным привнесом в породы натрия и гидратацией минералов с образованием цеолитов, поздние этапы отличаются усилением роли углекислоты и карбонатизацией гипербазитов вдоль поперечных разломов. Метаморфическое разуплотнение охватывает основные и ультраосновные породы, но в неодинаковой степени, так что они сближаются по плотности. Это приводит к нечеткости выражения поверхности Мохо, что типично для океанических хребтов и орогенических поясов, т. е. для всех тех структур, для которых можно предположить распространение регионального метаморфизма в область мантийного

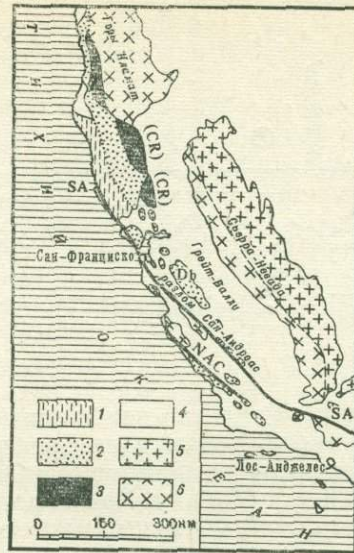
субстрата. Главными метаморфическими процессами изменения мантийных пород, по-видимому, являются амфиболитизация, оталькование, карбонатизация, тогда как серпентинизация, сопровождаемая очень большим увеличением объема пород, ограничивается фациями небольшой глубинности [84]. В эволюции океанических подвижных зон, вероятно, как и в других офиолитовых поясах, следует выделять предорогенную стадию развития натриевого метаморфизма I типа (спилиты, цеолитовые породы, ранние серпентиниты, альбитовые сланцы, амфиболиты) и орогеническую стадию подъема хребтов со свойственным ей поздним специфическим метаморфизмом, включающим образование тальк-карбонатных пород, магнетитовых серпентинитов, серицитовых пород и др. Эти стадии геохимически различаются по режиму CO_2 : ранние стадии характеризуются подавленностью карбонатизации, как можно судить по устойчивости ломонтита, а в поздние стадии, представленные в развитых хребтах, таких как Атлантический, карбонатизация основных и ультраосновных пород широко распространена. При этом если в ранние стадии метаморфизма породы обедняются кальцием (см. рис. 88), то в стадию карбонатизации содержание кальция увеличивается во всех типах пород, особенно существенно в гипербазитах [127].

Примером сходных океанических подвижных поясов, не испытавших орогенез (остающихся на стадии прогибания), являются глубоководные желоба, в которых в последние годы были обнаружены путем драгирования серпентинизированные гипербазиты и комплекс метаморфических пород формационного типа I. Глубоководные желоба представляют внешние максимально опущенные океанические подвижные зоны, входящие в системы островных дуг и активных континентальных окраин, в которых развиты толеит-базальтовый вулканизм (I, см. рис. 64) и глубоководное осадконакопление и наблюдаются сложные дислокации (складчатость и глубинные разломы, падающие под континент), внедрения гипербазитов дунит-гарцбургитовой ассоциации и базитов и интенсивный метаморфизм натриевого профиля. В качестве примера рассмотрим желоб Пуэрто-Рико, входящий в систему Антильской островной дуги, метаморфические породы которого (голубые и зеленые сланцы, спилиты, серпентиниты) были обнаружены при драгировании [140]. В спилитах наглядно выражены интенсивная альбитизация плагиоклаза и хлоритизация темноцветных минералов. Голубые сланцы состоят из глаукофана, эпидота, граната, сфена, кварца, мусковита, хлорита. Гранат представлен кальциевым альмандином $\text{CaFe}_{1,87}^{2+}\text{Mg}_{0,13}\text{Fe}_{0,08}^{3+}\text{Al}_{1,92}\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Сопоставление их с метаморфическими породами океанических хребтов проводилось выше (см. рис. 88). Геологическое строение желоба, по геофизическим данным, характеризуется Э. Бенсом [5]. Дно желоба на глубине 8,3 км представляет абиссальную равнину, полого наклоненную к югу, покрытую тонкослоистыми осадками. В целом это структура прогибания со сравнительно пологими склонами (с сейсмической скоростью 6,6 км/сек), причем предполагается, что южный склон (со стороны о. Пуэрто-Рико) сложен метаморфическими породами, а северный — породами океанической коры. Переход от океанической области к желобу (с севера на юг) характеризуется погружением поверхности Мохо с 12 до 15 км (и базальтового слоя) и разуплотнением мантийного субстрата (уменьшением сейсмических скоростей с 8,0 до 6,9 км/сек) в соответствии с его метаморфическим преобразованием.

В подвижных зонах усиление метаморфического разуплотнения глубинных областей связано с эволюцией метаморфизма I—II, что сопровождается воздыманием складчатых сооружений и причленением их к островным дугам и континентальным окраинам. Рассматриваемый подвижный пояс испытал подобную инверсию в западной части: на западном продолжении желоба Пуэрто-Рико расположены зоны глаукофановых сланцев островов Гаити и Кубы, залегающие с ним в едином струк-

Рис. 91. Схема распространения метаморфических пород в Калифорнии [176]

1—3 — метаморфические породы глаукофан-сланцевой Францисканской формации с ломонитом (1), пумпеллином (2), лавсонитом и жадеитом (3); 4 — верхнемезозойские и кайнозойские неметаморфизованные породы; 5 — граниты и метаморфические породы формации Сьерра-Невада; 6 — кварцевые диориты и метаморфические породы формаций Сьерра-Невада и Кламат; Db — хребет Диабло; разломы: SA — Сан-Андреас, NAS — Насимьенто, CR — надвиг Берегового Хребта



турном плане. В последние годы представление об офиолитовых поясах глаукофанового метаморфизма, как о претерпевших орогеническую инверсию структурах древних глубоководных желобов, получает все более широкое распространение. Орогеническому подъему складчатых сооружений должно способствовать наложение на глаукофановый метаморфизм проявлений более позднего метаморфизма (II) и гранитизации, сопровождающихся особенно интенсивным разуплотнением глубинных зон, связанным с их общей дебазификацией. Поэтому глаукофановые пояса нередко содержат интрузивы гранитов, наложения более позднего метаморфизма [77] и залегают в структурах с мощной корой континентального типа (на островных дугах и континентальных окраинах). При отсутствии гранитоидного наложения офиолитовые глаукофан-сланцевые пояса приурочены к структурам с маломощной корой, в которой верхний слой пород малой плотности (2,1—2,7) выделяется за счет обломочных пород. Примером может служить Францисканская формация на западной окраине Северной Америки (рис. 91), в пределах которой (вместе с шельфом) поверхность Мохо залегает на небольшой глубине — около 20 км (глубина залегания этой поверхности в прилегающей океанической области около 15 км). Францисканская формация ограничена с северо-востока формацией Сьерра-Невада, в которой широко развиты и метаморфические породы II, которые постепенно сменяются к востоку гранитами и метаморфическими породами III. Переход от Францисканской формации к формации Сьерра-Невада и далее к востоку сопровождается погружением поверхности Мохо до глубины 35 км вследствие увеличения слоя основных пород (с плотностью 2,8). Это коррелируется с последовательной сменой типов метаморфизма I—II—III, т. е. с прогрессивным возрастанием роли гранитизации. Поскольку при этом увеличивается мощность нижележащего слоя основных пород, можно полагать, что гранитизация и связанный с ней аллохимический метаморфизм (II—III) — только одно из проявлений более общего процесса дебазификации глубинных областей метаморфических поясов, охватывающего также верхние части ультраосновной мантийной зоны. Гранитоидный магматизм и связанный с ним метаморфизм являются отражением в верхних частях земной коры этого более широкого процесса преобразования глубинных областей. Поэтому на островных дугах и активных континентальных окраинах степень гранитизации метаморфических поясов в общем прямо коррелируется с мощностью земной

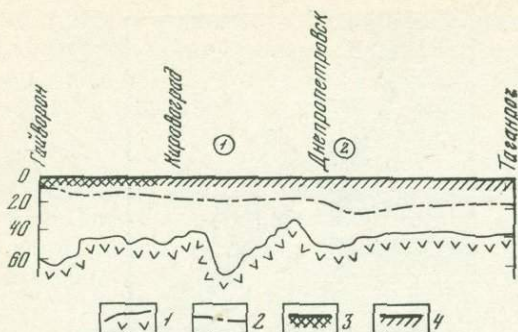


Рис. 92. Схематический разрез земной коры Украинского массива по профилю Таганрог — Гайворон, составленный В. Б. Соллогубом, А. В. Чекуновым и А. А. Трипольским (цит. по [117])

1 — поверхность Мохоровичича; 2 — поверхность Конрада; 3 — метаморфические породы гранулитовой фацис; 4 — метаморфические породы амфиболитовой и зеленосланцевой фацис. Цифры в кружках — геосинклинальные зоны: 1 — Криворожско-Кременчугская, 2 — Ореховско-Днепропетровская

коры. Так, на Камчатке наибольшая мощность коры (более 35 км) отвечает метаморфической зоне Срединного хребта, к которому приурочены формации плагиогранитов и плагиомигматитов. Максимум погружения поверхности Мохо на Хоккайдо в Японии (до 43 км) совмещается с мигматитовой метаморфической зоной Хидака.

В целом этот аллохимический метаморфизм выражается в усилении роли полевых шпатов (особенно плагиоклаза) относительно темноцветных минералов в результате выноса железо-магнезиальных компонентов, обусловленного возрастанием парциального давления окисленных компонентов (H_2O и CO_2) в восходящем потоке флюидов. Эту главную петрохимическую тенденцию в целом можно охарактеризовать как дебазификацию. Она включает образование мигматитов и связанных с ними пород в верхних частях подвижных зон (за счет основного слоя коры) и развитие основных пород в нижних частях за счет ультраосновного вещества мантии. В результате происходит опускание главных границ раздела земной коры (поверхностей Конрада и Мохоровичича), нарушение изостатического равновесия и, как следствие, подъем орогенических областей, дифференцированных по блокам в соответствии с различной интенсивностью восходящего флюидного термического потока. Дифференциальные восходящие орогенические движения и их большое разнообразие по интенсивности, обусловили широкие вариации глубины современного эрозионного среза (до 30—40 км) и соответственно глубинности метаморфических комплексов: намечаются пять фацис глубинности [73]: сутамская (наиболее глубинная, в которой устойчивы гиперстенсиллиманитовые гнейсы), алданская, ханкайская, намдеченская и приморская (представленная только в контактах с гипабиссальными интрузивами). Однако эти фацис не коррелируются однозначно с мощностью земной коры (с глубиной залегания поверхности Мохоровичича), так как развитие метаморфизма II и III типов в ходе орогенеза сопровождается разрастанием слоя основных пород за счет вещества мантии, что в той или иной мере компенсирует эрозионный срез метаморфических поясов. Поскольку эрозии подвергается верхний гранито-гнейсовый слой, степень эрозионного среза метаморфических поясов в некоторой мере находится в обратном соотношении с его мощностью, но эта зависимость не строгая. В наиболее глубоко эродированных метаморфических поясах на поверхность может выходить слой основных пород. Для примера рассмотрим профиль глубинного сейсмического зондирования Украинского кристаллического массива по линии Таганрог — Гайворон, составленный В. Б. Соллогубом, А. В. Чекуновым и А. А. Трипольским (рис. 92), заимствованный нами из работы И. Б. Щербакова [117], по данным которого на поверхности отражена степень метаморфизма пород. Наибольшая глубина эрозионного среза намечается в районе Гайворона, где слой кислых пород почти полностью эродирован, но слой основных пород имеет очень большую мощность. Очевидно, как подчеркивалось в работе

И. Б. Щербакова, восходящие движения Гайворонского блока, в результате которых на поверхность выведены гранулитовые породы большой глубинности, сопровождались увеличением мощности слоя основных пород. Рассматриваемый разрез Украинского массива показывает, что при относительно выровненном положении поверхности Конрада глубина залегания поверхности Мохоровичича обнаруживает значительные колебания: крупные утолщения соответствуют Криворожско-Верховецкой и Ореховско-Днепропетровской геосинклиналям (они рассматриваются В. Б. Соллогубом как корни гор этих структур). В целом разрез характеризует гетерогенность Украинского массива, его изостатическую некомпенсированность даже в пределах обнажения пород гранулитовой фации. Значительный прогиб поверхности Мохоровичича в районе Гайворона (гайворон-головенское утолщение коры) свидетельствует о возможности дальнейшего воздымания и эрозии этой области.

Примером более зрелой докембрийской структуры (с выровненной поверхностью Мохоровичича) может служить Алданский щит архейского возраста. Анализ парагенезисов минералов в пределах этой структуры [73] привел к подразделению ее на две крупные области — внутреннюю, сложенную породами собственно алданской фации глубинности, и внешнюю, прилегающую к зоне становой орогении, с породами более глубокой сутамской фации. Для последней характерны гнейсы с более магниезиальным составом граната, железистость которого уменьшается до 43, например в гиперстен-кордиеритовых гнейсах, со следующим парагенезисом (в скобках — железистость минералов): гранат (43) + кордиерит (16) + гиперстен (28) + силлиманит + ортоклаз + кварц. Эта порода отвечает переходу от фации гранат-кордиеритовых гнейсов к фации гиперстен-силлиманитовых гнейсов (12→13 по схеме минеральных фаций метаморфических пород, см. рис. 86, 89), что отвечает глубинности более 30 км. Породы внутренней части Алданского щита относятся к фациям 11—12, отвечая эрозионному срезу менее 30 км. Во внутренней части щита архейские метаморфические породы местами перекрыты платформенным чехлом протерозойского и кембрийского возраста, а в пределах внешней, более глубокой части щита платформенный чехол отсутствует. Однако эта значительная разница по глубинности внешней и внутренней структурных зон не коррелируется с мощностью земной коры: по сейсмическим данным поверхность Мохоровичича выровнена на всей площади Алданского щита, залегая на глубине 40 км. Однако по общему составу метаморфических комплексов, обнажающихся в эрозионном срезе, прослеживаются такие же отношения, как и в разрезе Украинского кристаллического массива. В области более глубокой эрозии (в сутамской фации глубинности) метаморфический комплекс более основной по составу (доминируют магниезиальные метабазиты и встречаются продукты метаморфизма ультраосновных пород). Очевидно, здесь эрозией вскрыты породы, примерно соответствующие поверхности Конрада, как в районе Гайворона (см. рис. 92). Геохимическая специфика метаморфизма в подобных очень глубоких зонах Алданского щита проявляется, по данным В. М. Кастрыкиной, в повышении роли фтора, содержание которого в амфиболах и биотитах кристаллических сланцев сутамской фации достигает 3,5%.

Для зрелых платформенных структур характерна выровненность поверхности Мохо на громадных площадях, но глубина этого выравнивания неодинакова и зависит, по-видимому, от соотношения мощностей слоев основных и кислых пород в строении земной коры при завершении метаморфических преобразований. При малой мощности основного слоя глубина выравнивания поверхности Мохо может быть небольшой, как на Анабарском щите, где она залегает на глубине 27,5 км.

Региональный метаморфизм по отношению к рудообразованию рассматривается в двух геохимически различных аспектах: его наложение на уже сформировавшиеся рудные концентрации (железистые кварциты, титановые руды и др.) и его влияние на процессы рудной концентрации рудогенных элементов и образование месторождений полезных ископаемых. Последний, собственно металлогенический аспект метаморфизма выявлен только в последнее время, когда была установлена приуроченность некоторых рудных месторождений (редкометалльных пегматитов, золота [13] и др.) к определенным типам и зонам метаморфизма.

Рассмотрение метаморфизма в отношении к месторождениям полезных ископаемых эффективно только на основе подразделения его на формационные типы (I, II, III). При этом подразделении вскрываются связи метаморфизма с различными формациями магматических пород. Так, проявления раннего метаморфизма в эвгеосинклинальных поясах накладываются обычно на хромитоносные дунит-гарцбургитовые комплексы и проявления базальтоидного магматизма с железо-титано-ванадиевым трендом его дифференциации. В подобных железистых породах обычно содержится ильменит $FeTiO_3$ в ассоциации с силикатами железа (ильменитовые феррогаббро, ферродиориты и ферробазальты). При их метаморфизме возникают ильменитовые или рутиловые альмандиновые эклогиты, в которых двухвалентное железо входит преимущественно в состав альмандина и клинопироксена, а титан выделяется в виде рутила. Содержание рутила может достигать уровня, достаточного для его промышленного использования. Месторождения рутиловых эклогитов такого генезиса известны во многих регионах [179].

Сильно восстановительная обстановка метаморфизма I типа с наложением метаморфизма II типа не сохраняется. В более окислительной обстановке подобные железистые магмы и породы дают начало рудным габброидам, с которыми связаны месторождения железо-титановых руд, богатых ванадием. Этот тип месторождений широко распространен (месторождения ильменит-магнетитовых и ильменит-титаномagnetитовых руд и габбро) во многих регионах: месторождения Тегавус (США) и Телнесс (Норвегия) ильменит-магнетитовых руд в габбро-анортозитах, месторождение Пьюиджелон (Канада) ильменит-гематитовых руд в анортозитах и др. При метаморфизме этих рудных образований, как и в предыдущем типе, возникают ильменит-магнетитовые амфиболиты (месторождение Отанмяки в Финляндии).

Процессы петрогенезиса, ведущие к магматическому накоплению железа, не ограничиваются магмами только основного состава. Аналогичный тип дифференциации прослеживается также при ультраосновном составе магм, и в этом случае характерно накопление титана и ванадия. Производные этого типа дифференциации — гортонолитовые дуниты — породы очень редкие, в виде трубчатых тел они прорывают расслоенный комплекс Бушвельда. К ним приурочены месторождения платины и палладия. Кристаллизация магм подобного типа в более окислительных условиях дает магнетитовые руды с платиной и палладием.

Магмы, богатые закисным железом, сравнительно легко окисляются, давая начало разнообразным типам магнетитовых руд. Они обладают также высоким химическим сродством к сере, легко подвергаясь сульфидизации при взаимодействии с ювенильными сероводородными растворами или при внедрении в толщи слоистых осадочных или метаморфических пород, содержащих серу в форме сульфидов или сульфатов. Обогащение основных и ультраосновных расплавов серой расширяет комплекс концентрирующихся в них металлов (Ni, Cu, Pd, Pt, Zr, Pb, Ag, Au) и приводит к рассеянию элементов, относительно индифферентных к сере, таких как титан и ванадий. Медно-никелевый сульфидный тип оруде-

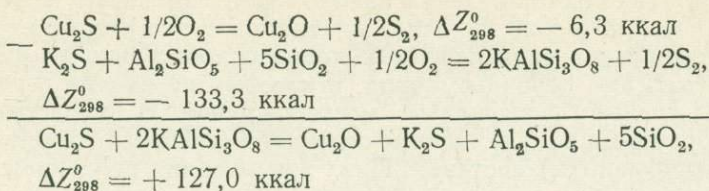
нения характерен для многих расслоенных интрузивов, сформировавшихся в платформенных и субплатформенных условиях. Как отмечалось, состав оруденения этих месторождений закономерно изменяется с усилением роли меди относительно никеля и платиноидов и с увеличением в интрузивных комплексах роли основных пород относительно ультраосновных. С комплексами основных пород, в которые не входят гипербазиты, связаны медные сульфидные месторождения. В рудоносные комплексы с габброидами входят породы основного (сиениты, диориты) или кислого (плаггиограниты) состава. При увеличении роли кислых дифференциатов состав оруденения закономерно эволюционирует от медного к полиметаллическому: $\text{Cu} - (\text{Cu} + \text{Zn}) - (\text{Zn} + \text{Pb}) - \text{Pb}$. Это отражает общие закономерности связи оруденения с магматизмом, рассматривающиеся выше (см. рис. 61 и др.). Обрисованные зависимости в общих чертах отражают своеобразие металлогении метаморфических подвижных поясов различного состава: офиолитовые пояса специализированы на хром и никель, а вулканогенные пояса без гипербазитов — на колчеданное (медно-цинковое и полиметаллическое) оруденение, связанное с базальт-дацитовыми и базальт-липаритовыми натриевыми сериями. Колчеданное оруденение находится в особенно сложных отношениях к метаморфизму.

Состав металлов, концентрирующихся в колчеданных рудах, определяется их сродством к сульфидной сере относительно сродства к кислороду (см. рис. 40) или сульфатным кислородным комплексам (см. рис. 70). Сульфатно-сульфидное отношение в растворах (или отношение $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{SO}_4$) является главным фактором, регулирующим металлический состав гидротермального оруденения. Важную роль играют другие компоненты, особенно H_2Te , H_2Se , HCl , которые образуют сложные комплексы с серой. Сероводородные восстановительные условия благоприятны для концентрации в растворах ртути, сурьмы, золота, серебра и меди, при усилении окислительной обстановки возрастает роль цинка и затем свинца. Все перечисленные металлы можно отнести к ассоциации, типичной для колчеданных и колчеданно-полиметаллических месторождений.

Колчеданное оруденение, судя по набору типичных для него металлов, характеризуется восстановительным сероводородным режимом, что подчеркивает его непосредственные связи с глубинными областями флюидной генерации. Концентрация меди и халькофильных металлов в сероводородных расплавах и растворах приводит к образованию оруденения. Этой концентрации, на первый взгляд, противоречит очень низкая растворимость сульфидов. Однако это относится только к слабокислым и нейтральным растворам. С переходом к щелочной обстановке растворимость халькофильных металлов в сероводородной среде резко возрастает вследствие образования хлоридно-сульфидных комплексов и легко растворимых тиосолей щелочных металлов (NaCuS_2 и др.), при диссоциации которых возникают сульфидные и гидросульфидные комплексы: AuS_2^- , CuS^- , $\text{Cu}(\text{HS})_3^-$, $\text{Hg}(\text{HS})_3^-$, HgS_2^{2-} , SbS_2^- , $\text{Zn}(\text{HS})_3^-$, $\text{Pb}(\text{HS})_3^-$ и др.

Обогащение сероводородных растворов щелочными металлами является важным фактором концентрации в них халькофильных металлов и золота. Анализ химического сродства в известной мере обнаруживает причины подобной обогащенности [83, 85], вскрывая отмечавшееся выше высокое относительное сродство щелочных металлов к сере (см. рис. 40). Судя по этим соотношениям, щелочные металлы должны накапливаться в сероводородных флюидах в еще большей мере, чем халькофильные металлы, но только в среде, бедной кремнеземом, например в мантии. Однако соотношения принципиально меняются при поступлении рудоносных флюидов в алюмосиликатную среду, которая стабилизирует соединения щелочных металлов с кислородом, вызывая

тем самым подкисление сероводородных флюидов и осаждение халькофильных металлов в форме сульфидов:



Положительное значение свободной энергии обменной реакции ($\Delta Z_{298}^0 = +127,0$ ккал) отражает смещенность ее влево (устойчивы сульфиды меди совместно с алюмосиликатами щелочных металлов). Из этого следует, что взаимодействие сероводородных флюидов с алюмосиликатной средой земной коры должно приводить к распаду тиосолей щелочных металлов (а также сульфидных и гидросульфидных миграционных комплексов халькофильных металлов) и к осаждению труднорастворимых сульфидов (к развитию колчеданного оруденения). При этом щелочные металлы должны мигрировать в окружающие алюмосиликатные породы, вызывая в них серицитизацию и альбитизацию.

Таким образом, взаимодействие рудоносных сероводородных флюидов с алюмосиликатными породами является главным фактором метасоматического генезиса колчеданного оруденения. Однако при благоприятной тектонической обстановке взаимодействие может иметь только ограниченное развитие, и рудоносные растворы могут достигать поверхности в структурах, к которым приурочен подводный вулканизм, стимулируя образование вулканогенно-осадочного колчеданного оруденения. Осадочное оруденение этого типа подразделяется на близочаговое (подводно-вулканогенное) и удаленное от очагов [124, 125]. В осадочном процессе, как и в глубинном, сульфидное оруденение обнаруживает аналогичную зависимость от окислительно-восстановительного режима: в начале рудно-осадочных циклов (в наиболее восстановительной обстановке) доминирует осаждение сульфидов меди, которое по мере усиления окислительной обстановки сменяется осаждением сульфидов цинка и затем свинца. Усиление окислительной обстановки в данном случае рассматривается в узком значении этого понятия — как повышение химической активности кислорода относительно серы в результате осаждения сульфидов и соответствующего возрастания в растворах отношения $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S}$. Относительное средство металлов к сере и кислороду, влияющее на последовательность их осаждения из растворов, находится в числе главных факторов образования парагенезисов рудогенных металлов и закономерного их размещения в пространстве, что характеризуется понятием рудной зональности. Однако последовательность осаждения металлов определяется также соотношением их концентраций в растворах. Так, содержание железа в растворах значительно превосходит содержание других металлов (ближе к концентрации насыщения), благодаря чему сульфидное оруденение начинается обычно с образования пирита или пирротина, которые являются «проходящими» минералами, сопровождаясь затем отложением сульфидов меди, цинка, свинца в последовательности, определяющей рудную зональность. Сульфидные месторождения подразделяются на стратиформные (согласные с вмещающими их слонстыми породами) и секущие (жилные или метасоматические). Важным достижением последних лет является установление общих особенностей рудной зональности в стратиформных месторождениях (от подошвы пластов к их кровле) и в секущих залежах (с глубиной и в горизонтальном направлении с удалением от рудоподводящих каналов), например в обобщении по зональ-

ности Д. В. Рундквиста и И. А. Неженского [119]. Металлы, образующие рудную зональность от внутренних (тыловых) зон к внешним, различаются по нарастающей способности удерживаться в растворе в составе миграционных форм, т. е. по их миграционным возможностям. Это различие металлов определяет последовательность их отложения как в осадочном процессе, так и при просачивании растворов через толщи пород в метасоматических залежах. Оно обусловлено химическим средством рудогенных металлов к компонентам растворов, дающих миграционные комплексы или стимулирующих образование их простых ионов.

В некоторых случаях зональность колчеданного оруденения полностью отвечает рассмотренным выше рядам относительного средства металлов к сульфидной сере (относительно кислорода или сульфата). В других случаях наблюдаются осложнения, анализ которых приводит к выявлению роли дополнительных факторов, влияющих на рудную зональность. В качестве примера полного соответствия с рядом относительного средства металлов к сульфидной сере (с учетом отмеченного выше «проходящего» положения сульфидов железа) можно привести медно-полиметаллическое месторождение Пидмент (Аппалачи), на котором Ф. Ч. Парком описана следующая зональность [119, с. 13]: Fe, Au — Fe, Cu — Zn, Pb — Ba. Это ряд последовательного понижения относительного средства металлов к сульфидной сере. Однако многие особенности зональности колчеданного оруденения необъяснимы на основе рядов сульфидно-сульфатного средства металлов (в частности, развитие золотого, серебряного, ртутного оруденения в самых внешних зонах рудных ореолов). Осложнения зональности обычно связаны с влиянием других компонентов, находящихся в растворах и образующих с рудогенными металлами миграционные комплексы. Для сульфидных месторождений главную роль играют обычные спутники серы — теллур и селен. По относительному средству к теллуру намечается такая последовательность металлов: Au — Ag — Cu. Золото близко к серебру, но значительно отличается от меди высоким относительным средством к теллуру, который является фактором разделения этих металлов в процессах сульфидного оруденения, препятствующего образованию их парагенезиса. Теллур способствует удержанию в растворе золота в комплексных миграционных формах, стабильность которых возрастает по мере осаждения сульфидов железа и меди с соответствующим повышением в растворах отношения H_2Te/H_2S . В результате миграционные возможности золота последовательно возрастают, и оно совместно с серебром может долго удерживаться в растворах (осаждение его смещается в заключительные стадии рудообразования) или мигрировать в наиболее удаленные части зональных рудных ореолов. Отсюда двойственное положение золота в зональности колчеданных и полиметаллических месторождений [119, с. 56]: золото образует повышенные концентрации в двух рудных зонах — в медноколчеданной зоне в ассоциации с пиритом, арсенопиритом, сульфидами меди и в баритовой зоне совместно с серебром, с теллуридами золота (калаверитом, алтантом) и теллуридами серебра (гесситом). Типичная последовательность смены металлов этого усложненного типа зональности в обобщенном виде может быть представлена следующим образом: Fe, Au, As — Fe, Au, Cu, Bi — Fe, Zn, Pd, Cd — Ba, Au, Ag, Te, Fe, Mn. Железо в этой последовательности во внутренних зонах содержится в сульфидной форме, а во внешней зоне представлено окислами и карбонатами (гематитом, сидеритом), которые ассоциируют с окислами марганца и с родохрозитом. Изменение парагенетических ассоциаций железа характеризует закономерное усиление роли кислорода относительно сульфидной серы с переходом от тыловых зон колонки к внешним. Оксифобность золота и серебра общеизвестна (см. рис. 40), и накопление их в относительно

кислородной среде внешних зон можно объяснить только сильным воздействием дополнительных факторов образования рудной зональности, к которым в данном случае относится теллуристость рудоносных флюидов. Рассмотренный вопрос тесно связан с проблемой генезиса золото-серебряных месторождений, ассоциации металлов и минералов в которых во многом сходны с ассоциациями внешних зон колчеданно-полиметаллических месторождений, в состав которых входят теллуриды. Геохимическая особенность рудообразования этого типа (теллуристость гидротермальных растворов) проявляется в специфике минерального состава руды (возникают теллуриды различных металлов). Однако многие компоненты растворов, определяющие подвижность металлов при рудообразовании (хлор, селен др.), могут не фиксироваться в составе минералов, и их роль, оцениваемая путем расчета относительного сродства, может обсуждаться только в гипотетическом плане. В качестве примера приведем селен в связи с генезисом ртутного и сурьмяного оруденения. Как следует из рис. 40, сильное относительное сродство ртути к сульфидной сере должно обуславливать ее раннее осаждение в процессах сульфидного оруденения и накопление в тыловых зонах рудных ореолов. Однако расчеты показывают, что эти соотношения существенно не изменяются при возрастании в растворах содержания селена относительно серы. Эта геохимическая тенденция способствует повышению миграционной способности ртути (также сурьмы, мышьяка, отчасти меди), благоприятствуя соответствующей сульфидной минерализации во внешних частях рудных ореолов, которые сходны с удаленными (телетермальными) сурьмяно-ртутными месторождениями. Зональность этих месторождений как в согласных стратиформных залежах, так и в секущих телах и рудных зонах большой вертикальной протяженности (в несколько сот метров) характеризуется сходной последовательностью изменения металлического состава руд, например [119, с. 81]: Cu—Zn, Pb—Sb (Ag, Au, Se)—Sb, Hg—Hg, As—As. Эта последовательность в общем коррелируется с рядом возрастания сродства металлов к селену относительно серы, причем сера вследствие высокой концентрации в растворах

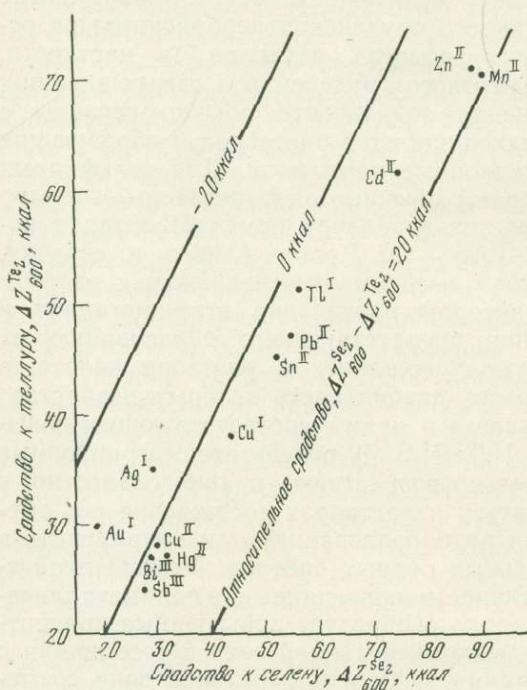


Рис. 93. Диаграмма химического сродства металлов к селену и теллуру

является осадителем металлов в сульфидной форме, а селен (как и теллур в предыдущем случае), концентрация которого на ранних стадиях ниже предельной, усиливает миграционные возможности тех металлов, которые проявляют к нему повышенное сродство. Расчеты сродства к селену относительно теллура (табл. 40) дают такую последовательность металлов (рис. 93): Au, Ag, Hg, Sb. Она позволяет заключить, что во внешних зонах рудных ореолов (после цинково-свинцовой зоны) и в телетермальных месторождениях при возрастании в растворах соотноше-

Таблица 40

Расчет химического сродства металлов к селену и теллуру (в ккал)

Металл	Селениды			
	Реакция	$\Delta H_{298}^{\text{Se}_2}$	$\Delta Z_{298}^{\text{Se}_2}$	$\Delta Z_{600}^{\text{Se}_2}$
Cu ⁺	$2\text{Cu}_2\text{Se}=4\text{Cu}+\text{Se}_2$	61,476	52,786	44,008
Ag ⁺	$2\text{Ag}_2\text{Se}=4\text{Ag}+\text{Se}_2$	43,136	36,306	29,408
Au ⁺	$2\text{Au}_2\text{Se}=4\text{Au}+\text{Se}_2$	(40,0)	(30,0)	(19,9)
Tl ⁺	$2\text{Tl}_2\text{Se}=4\text{Tl}+\text{Se}_2$	77,336	66,786	56,130
Mn ²⁺	$2\text{MnSe}=2\text{Mn}+\text{Se}_2$	108,136	98,584	88,937
Cu ²⁺	$2\text{CuSe}=2\text{Cu}+\text{Se}_2$	52,036	41,086	30,027
Zn ²⁺	$2\text{ZnS}_2=2\text{Zn}+\text{Se}_2$	111,736	99,774	87,693
Cd ²⁺	$2\text{CdSe}=2\text{Cd}+\text{Se}_2$	101,536	88,012	74,353
Sn ²⁺	$2\text{SnS}_2=2\text{Sn}+\text{Se}_2$	76,536	64,386	52,115
Hg ²⁺	$2\text{HgSe}=2\text{Hg}+\text{Se}_2$	61,536	46,878	32,074
Pb ²⁺	$2\text{PbSe}=2\text{Pb}+\text{Se}_2$	80,536	67,954	55,246
Sb ³⁺	$2/3\text{Sb}_2\text{Se}_3=4/3\text{Sb}+\text{Se}_2$	53,469	40,519	27,439
Bi ³⁺	$2/3\text{Bi}_2\text{Se}_3=4/3\text{Bi}+\text{Se}_2$	55,436	42,426	29,286

Металл	Теллуриды			
	Реакция	$\Delta H_{298}^{\text{Te}_2}$	$\Delta Z_{298}^{\text{Te}_2}$	$\Delta Z_{600}^{\text{Te}_2}$
Cu ⁺	$2\text{Cu}_2\text{Te}=4\text{Cu}+\text{Te}_2$	62,061	(50,0)	(37,818)
Ag ⁺	$2\text{Ag}_2\text{Te}=4\text{Ag}+\text{Te}_2$	54,061	44,613	35,70
Au ⁺	$2\text{Au}_2\text{Te}=4\text{Au}+\text{Te}_2$	(50,0)	(40,0)	(29,9)
Tl ⁺	$2\text{Tl}_2\text{Te}=4\text{Tl}+\text{Te}_2$	78,461	65,813	53,038
Mn ²⁺	$2\text{MnTe}=2\text{Mn}+\text{Te}_2$	91,861	81,601	71,239
Cu ²⁺	$2\text{CuTe}=2\text{Cu}+\text{Te}_2$	(52,0)	(40,0)	(27,88)
Zn ²⁺	$2\text{ZnTe}=2\text{Zn}+\text{Te}_2$	97,061	85,179	73,177
Cd ²⁺	$2\text{CdTe}=2\text{Cd}+\text{Te}_2$	88,061	75,119	62,047
Sn ²⁺	$2\text{SnTe}=2\text{Sn}+\text{Te}_2$	69,061	57,213	45,246
Hg ²⁺	$2\text{HgTe}=2\text{Hg}+\text{Te}_2$	55,441	41,413	27,245
Pb ²⁺	$2\text{PbTe}=2\text{Pb}+\text{Te}_2$	72,841	60,185	47,403
Sb ³⁺	$2/3\text{Sb}_2\text{Te}_3=4/3\text{Sb}+\text{Te}_2$	49,061	36,813	24,442
Bi ³⁺	$2/3\text{Bi}_2\text{Te}_3=4/3\text{Bi}+\text{Te}_2$	52,588	40,012	27,310

ния $\text{H}_2\text{Se}/\text{H}_2\text{Te}$ ассоциации металлов, свойственные сурьмяно-ртутным месторождениям, должны сменяться ассоциациями, типичными для золото-серебряных месторождений. В природе широко представлены также промежуточные типы, характеризуемые, например, такой зональностью [119, с. 72]: Fe(As)—Cu—Zn, Pb—Au—Ag—Sb—Hg. Особая роль в усилении миграции некоторых металлов таких второстепенных по количеству компонентов, как селен и теллур, минералогически проявляется в том, что селениды, теллуриды и более сложные соединения с этими элементами обычно относятся к самым поздним стадиям сульфидного оруденения. Аналогична роль галогенов (особенно хлора), хотя их присутствие в сульфидных рудах часто не проявляется.

Таким образом, широкий круг вопросов, касающихся генезиса эндогенного и экзогенного оруденения, освещается на основе привлечения термодинамических расчетов химического сродства рудогенных металлов к компонентам гидротермальных растворов.

В приложении к процессам эндогенного рудообразования ряды относительного сродства металлов при повышенной температуре характеризуют расположение металлов в зональных рудных ореолах:

а) относительным сродством металлов к сульфидной сере (относительно кислорода) определяется стандартная зональность колчеданных месторождений: Fe, As, Ag, Au — Fe, Cu, Bi — Zn, Pb, Cd — Ba, Fe, Mn;

б) осложнения этой зональности обусловлены влиянием других флюидных компонентов (теллура, селена, хлора, фтора, брома, иода), которые в сероводородных растворах содержатся в подчиненном количестве; они усиливают миграционные возможности металлов в меру их химического сродства к этим компонентам;

в) теллур особенно благоприятствует миграции золота и серебра во внешние зоны рудных ореолов, что способствует образованию усложненной зональности следующего типа: Fe, As, Au — Fe, Cu, Bi — Zn, Pb, Cd — Au, Ag, Te, Fe, Mn, Ba;

г) селен благоприятствует миграции мышьяка, сурьмы, ртути, обуславливая такое усложнение стандартной зональности: Cu — Zn, Pb, Cd — Sb (Ag, Au, Se) — Sb, Hg, As;

д) эти закономерности проливают свет на генезис телетермальных месторождений золото-серебряной и сурьмяно-ртутной формаций, которые по минеральным ассоциациям сходны с внешними зонами сульфидно-полиметаллических месторождений теллуридного и селенидного типов.

В целом колчеданное оруденение представляет вполне определенный геохимический тип с парагенезисом элементов I и II групп (см. рис. 40), которые сконцентрировались совместно благодаря их высокому относительному сродству к сере. Входящие в группу I щелочные элементы (калий и др.) накапливались совместно с халькофильными металлами только на стадии глубинного развития сульфидных флюидов и расплавов, стабилизируя в них гидросульфидные миграционные формы халькофильных металлов. Затем щелочные металлы мигрируют в окружающие породы при образовании сульфидной минерализации в алюмосиликатной среде, в которой они относятся уже к III и IV группам (см. рис. 40), принципиально отличаясь от халькофильных элементов по относительному сродству к сере.

Проблема миграционных форм и условий концентрации рудогенных элементов сложная и дискуссионная. Различные исследователи выделяют в этих процессах доминирующую роль тех или иных окислителей металлов. Так, согласно И. Д. Рябчикову, «решающая роль в мобилизации рудных компонентов при параметрах интрузивного процесса принадлежит галогенидным соединениям, а не карбонатным или сульфидным комплексам, так как CO_2 и H_2S при температурах выше 400—500°C присутствуют исключительно в виде недиссоциированных молекул, а не ионов HCO_3^- и HS^- , способных к комплексообразованию с рудными и редкими металлами» [121, с. 31]. Такой взгляд предполагает широкое участие в переносе металлов хлоридно-сульфидных комплексов. Однако колчеданное оруденение не сопровождается скаполитизацией или другим околорудным изменением пород, фиксирующей галогены. Для него характерны широкая серицитизация и альбитизация пород. Щелочные сульфидные формы миграции халькофильных металлов давно привлекали к себе внимание исследователей. Миграция ртути в растворах двойных сульфидов $\text{HgS} \cdot n \text{Na}_2\text{S}$ была установлена на ртутных месторождениях Калифорнии, расположенных в районе сильной поствулканической гидротермальной деятельности [11, с. 280]. Однако имеется ряд типов медной и родственной ей минерализации, отражающей последовательное вытеснение сульфидных металлических комплексов хлоридными, что коррелируется с усилением на месторождениях кислотного выщелачивания (окварцевания) и с возрастанием в

рудах роли кварца относительно сульфидов. Намечаются формации — сульфидная, кварцево-сульфидная, малосульфидная. Парагенезис рудогенных элементов в ряду формаций изменяется не очень значительно, оставаясь в пределах набора халькофильных элементов I и II групп (см. рис. 40), так как свойства серы и хлора в аспекте химического сродства в какой-то мере близки, противопоставляясь кислороду и фтору.

Интересно, что колчеданное оруденение связано исключительно с комплексами дифференцированных базальт(дацит)-липаритовых натриевых пород. По-видимому, магматическая дифференциация в глубинных очагах явилась эффективным механизмом обособления рудных меланократовых расплавов (по схеме рис. 68), кристаллизация которых приводила к отделению сероводородных растворов и формированию систем колчеданного рудообразования. Зарождение этих систем относится к дометаморфической стадии геосинклинального вулканизма и осадконакопления, с которыми может совмещаться отложение сульфидных руд [124, 125]. Последующие складчатость и метаморфизм осадочно-вулканогенных толщ во многих случаях не влияют существенно на глубинные очаги генерации рудоносных растворов, и колчеданное оруденение может развиваться после метаморфизма, сопровождаемого расщеплением пород. На многих колчеданных месторождениях различаются метасоматические дометаморфические типы руд, залегающие согласно в слоистых толщах, и более поздние (постметаморфические) метасоматические руды, размещение которых контролируется сланцеватостью пород и разломами. Позднее, колчеданное оруденение нередко накладывается на более ранние (дометаморфические) рудные образования и приводит к существенному изменению их металлического состава. Эта двойственность колчеданного оруденения по отношению к метаморфизму объясняет кажущиеся противоречия в условиях залегания колчеданного оруденения. Так, для колчеданных залежей зеленокаменной полосы Среднего Урала характерно облекание их сланцеватостью метаморфических пород, что дало основание А. Н. Заварицкому высказать представление о дометаморфическом возрасте колчеданных месторождений, и в то же время на них обычно пересечения рудными телами сланцеватости вмещающих пород. Длительность развития типична для очагов рудной генерации. Она приводит к образованию рудных узлов или районов, в которых разновозрастные формации магматических осадочных и метаморфических пород обладают сходной металлогенической специализацией.

Металлогенические аспекты регионального метаморфизма сложны и слабо изучены. Это связано с тем, что метаморфизм до последнего времени рассматривался упрощенно, главным образом в отношении его физических параметров — температуры и давления, и внимание к геохимическому режиму метаморфизма и его связям с магматизмом различного типа стало привлекаться сравнительно недавно [73]. Между тем именно геохимическими факторами определяются процессы концентрации и рассеяния рудогенных химических элементов при образовании региональной метаморфической зональности. Метаморфизм натриевого (I, II) и калиевого (III) типов подчеркивается соответствующим характером магматических пород, входящих в ассоциацию с метаморфическими породами. Эти типы магмато-метаморфических комплексов отражают общую нормальную последовательность эволюции глубинного минералообразования. Повышение роли калия относительно натрия — характерная черта в развитии как магматизма, так и метаморфизма. В подвижных поясах различного возраста доминируют породы, отвечающие разным звеньям общего эволюционного ряда I→II→III, причем стабилизации стадии I способствует мафический, а стабилизации стадии III — сиалический первичный состав геосинклинальных отложений.

На островных дугах и на континентальных окраинах устанавливается закономерность в расположении примерно одновозрастных метаморфических поясов: более калиевые пояса (I, II→III, III) окаймляются натриевыми поясами (I, I→II, II) с океанической стороны. Подобные пары примерно одновозрастных поясов в обрамлении Тихого океана были выделены А. Миаширо [176], который их различия усматривал в соотношении физических параметров метаморфизма — температуры и давления. Однако, как уже подчеркивалось [73 и др.], различия их главным образом петрохимические, обусловленные неодинаковым геохимическим режимом развития магматизма и метаморфизма. Имеются примеры сочетаний очень контрастных калиевой и натриевой магмато-метаморфических зон с относительно слабым метаморфизмом.

Такая контрастная пара подвижных поясов девонского возраста описана М. С. Козловым в зоне сочленения Горного и Рудного Алтая [67]. Калиевая зона характеризуется распространением пород, богатых калием и бедных натрием (осадочных, вулканогенных, метаморфических), тогда как для натриевой зоны типично для всех пород преобладание натрия над калием. М. С. Козловым особенно подчеркивается геохимическое различие этих поясов на стадии метаморфизма, но с его выводом о метаморфическом перераспределении калия и натрия между смежными поясами нельзя согласиться.

Подвижные пояса калиевого и натриевого профилей существенно различаются по металлогенической специализации. Металлогеническая специализация метаморфических поясов во многом определяется теми связями, которые фиксируются между метаморфизмом и магматическими проявлениями. Наиболее яркая корреляция в этом плане намечается по соотношению щелочных металлов: натриевый характер пород толеит-базальтовой серии хорошо коррелируется с геохимическим типом раннего (предороженного) метаморфизма. В развитии толеит-базальтового магматизма прослеживается общая щелочная тенденция, которая выражается в образовании щелочных дифференциатов (пантеллеритов, комендитов, эгириновых и рибекитовых гранитов, рапакиви, граносиенитов) и в обычной эволюции толеит-базальтового магматизма в сторону субщелочных и щелочных базальтоидов по мере «созревания» рифтовых подвижных зон и формирования в них геоантиклинальных поднятий. Ранний метаморфизм как бы наследует эту щелочную тенденцию, наметившуюся в развитии магматизма. Он имеет отчетливо щелочной характер и сопровождается широкой альбитизацией пород (развитие спилитов, альбит-хлоритовых сланцев) и образованием щелочных амфиболов и пироксенов (глаукофана, эгирина, рибекита, глаукофан-рибекитов, эгирин-жадеитов и др.). Постепенное изменение геохимической специфики метаморфизма связано с переходом к орогенной стадии и с проявлением в подвижных зонах среднего (андезитового и диоритового) и кислого (липаритового и гранитного) магматизма. В метаморфизме орогенической стадии последовательно усиливается роль калия относительно натрия, что сопрягается с соответствующим усилением калиевого характера гранитов и мигматитов.

Схематически подвижные пояса подразделяются на три типа по доминирующим в них магматическим (см. рис. 64) и метаморфическим (см. рис. 86) формациям: I—II—III. В этой последовательности хромитовое, никелевое, медное оруденение сменяется полиметаллическим, молибденовым, вольфрамовым, оловянным, бериллиевым и т. д. В общем элементы, обладающие высоким относительным родством к сере и хлору, последовательно сменяются элементами с высоким относительным родством к кислороду и фтору. Поскольку магмато-метаморфические рудные формации проявляют тенденцию эволюционного развития I→II→III, рудные формации в этом же порядке сменяют друг друга при телескопировании.

Метаморфизм орогенных стадий непосредственно сопряжен с развитием гранитоидов, формирующихся в глубинных зонах мигматизации метаморфических пород в подвижных складчатых поясах. Состав гранитоидов отражает общий характер метаморфизма в направлении усиления в них роли калия по мере эволюции регионального метаморфизма II→III. Эта связь имеет определенный металлогенический аспект. Наиболее непосредственно он проявляется в образовании на калиевой стадии метаморфизма (III) редкометалльных мигматитов, имеющих широкое площадное распространение в некоторых древних формациях. На юге Индии (Тривандрум) с ним связаны очень крупные монацитовые и цирконовые россыпи. По данным В. И. Федорова и Ю. А. Бурмина [111], редкоземельная минерализация в общей метаморфической эволюции проявляется с переходом к калиевой стадии метаморфизма, отвечающей на Мугоджарах этапу палеозойской активизации рифейских метаморфических комплексов. Циркон концентрируется в связи с наложенной микроклинизацией пород. Отмечаются жилки микроклина в плагноклазе, обогащенные цирконом.

К аналогичному типу относятся редкометалльные гранитные пегматиты, приуроченные к высокотемпературным зонам метаморфизма [110]. При понижении степени метаморфизма редкометалльные пегматиты сменяются керамическими, а затем мусковитовыми, для метаморфизма которых наиболее благоприятны условия средней температуры и повышенного давления. Зависимость от регионального метаморфизма главных типов пегматитов, непосредственно отражающих эволюцию магмато-метаморфических систем, отмечалась многими исследователями и успешно используется при поисковых работах.

Таким образом, связи между метаморфизмом и рудными проявлениями, которые подчеркиваются рассмотренными примерами,— косвенные, отражающие взаимообусловленность метаморфизма и магматизма, причем магматизм более непосредственно связан с рудообразованием. Прямое металлогеническое значение метаморфизма проблематично. Оно подчеркивается в работах В. А. Буряка, который выделяет особый тип малосульфидного оруденения, названный им метаморфогенно-гидротермальным [13]. Месторождения этого типа распространены вне видимой связи с интрузивными породами и приурочены в Патомском нагорье и в других регионах к зонам низкотемпературного метаморфизма. Это хорошо согласуется с общей закономерностью широкой метаморфической миграции рудогенных элементов, которая устанавливается многими авторами, например: «в процессе регионального метаморфизма песчано-глинистых пород происходит вынос золота из высокотемпературной части амфиболитовой фации и накопление его в породах эпидот-амфиболитовой или высокотемпературной части зеленосланцевой фации» [112, с. 179]. В соответствии с этим рудоносные кварцевые жилы, а также большая часть россыпей расположены в пределах зон, метаморфизованных в зеленосланцевой фации, и не встречаются в породах амфиболитовой фации [112, с. 177]. Медь, кобальт, как отмечалось [112], наоборот, значительно накапливаются в зонах высокотемпературного метаморфизма, что может иметь металлогеническое значение и должно учитываться при изучении специализации развивающихся в них интрузивных комплексов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема отображения непосредственных свойств химических элементов (получаемых безотносительно к химическим соединениям) разрешалась в работе на основе расчета величин электросродства применительно к всевозможным степеням их окисления. Путем изовалентных корреляций этих величин выявлены экстремальные окислительные состояния элементов. Минимумы электросродства отвечают наиболее стабильным положительным состояниям элементов и наиболее стабильным отрицательным. Элементы в экстремальных окислительных состояниях образуют три взаимно скоординированные периодические системы, две из которых охватывают минимальные (стабильные) положительные позиции и одна максимальные (нестабильные) позиции. Периоды первой (главной) системы выделяются на основе наличия в электронном строении элементов стабильных оболочек благородных газов ($1s^2$, $1s^2 2p^6$) и их комбинаций с завершенными d -орбиталями ($3s^2 3p^6 3d^{10}$, $4s^2 4p^6 4d^{10}$ и $5s^2 5p^6 5d^{10}$) и с устойчивыми состояниями f -орбиталей ($4f^7 5s^2 5p^6$, $4f^{14} 5s^2 5p^6$, $5f^7 6s^2 6p^6$ и $5f^{14} 6s^2 6p^6$). Эта система отличается от общепринятой отсутствием «одноклеточных» групп элементов (актиноидов, лантаноидов, триад) и соответственно большим числом периодов, обозначенных с использованием символов электронных слоев (K , L , M , N_1 , N_2 , N_3 , O_1 , O_2 , O_3 , P_1 , $1P_1$, $2P_1$, P_2 , P_3 , Q_1 , $1Q_1$, $2Q_1$). Она по-новому отражает групповое положение редкоземельных элементов: II—Eu, Yb, III—La, Gd, Lu, IV—Ce, Tb и др. и элементов с порядковыми номерами 89—103: II—Am, No, III—Ac, Cm, Lr, IV—Th, Bk, V—Pa, Cf, VI—U, Es и др., освещая в новом аспекте соответствие их свойств свойствам других элементов. Так, европий относится ко II группе периодической системы и соответственно отличается от других редкоземельных элементов более легкой восстанавливаемостью до двухвалентного состояния. В этом состоянии он не является аналогом лантана (лантаноидом), сближаясь по свойствам со стронцием. Это положение европия во II группе объясняет так называемую аномалию распространенности европия, связанную с дифференциацией магм в восстановительных условиях, способствующих переходу европия в двухвалентное состояние. Первая дополнительная система элементов в минимальных окислительных позициях связана с развитием в их электронной структуре внешней p -орбитали, ее периоды отражают стабилизацию электронных оболочек типа ртути ($5d^{10} 6s^2$), кадмия ($4d^{10} 5s^2$), цинка ($3d^{10} 4s^2$) и др. В комбинированной системе объединяются в I группе щелочные металлы и одновалентный таллий, во II группе — цинк и двухвалентный свинец, в III группе — трехвалентные таллий и мышьяк и т. д., что позволяет понять сходство геохимического поведения этих элементов в определенных условиях. Так, одновалентный таллий рассеивается в полевых шпатах и в калийных солях, замещая в них щелочные металлы; двухвалентный свинец устойчиво образует ассоциацию с цинком в полиметаллических рудных месторождениях. Вторая дополнительная система, охватывающая метастабильные положительные окислительные состояния элементов, отвечающие максимумам электро-

средства, выводится по общему числу электронов (без исключения стабильных конфигураций): $H^+—He^{2+}—Li^{3+}—Be^{4+}—B^{5+}$ и т. д. Основу ее периодов составляют нестабильные оболочки кислорода ($2s^22p^4$), серы ($3s^23p^4$), селена ($4s^24p^4$) и др. Система максимальных состояний хорошо отображает соответствие общему периодическому закону элементов отрицательной валентности. Так, в ней определилось положение галогенов в I группе, в которой они занимают особую подгруппу совместно с водородом: $H^+—F^{-(+)}—Cl—Br—I—At$.

Все три частные системы скоординированы друг с другом и охватываются единой (объединенной) системой экстремальных состояний (максимальных и минимальных). В этой системе каждая группа характеризуется специфической структурой, определяемой типичными для нее наборами элементов, свойства которых отвечают максимумам и минимумам при данной (групповой) степени окисления. В структуру каждой группы закономерно вписываются все другие элементы (неэкстремальные) соответствующей степени окисления, занимающие по свойствам промежуточное положение между минимумами и максимумами, причем их положительное окислительное состояние стабилизируется с приближением к минимумам, а отрицательное — с приближением к максимумам. Объединенная система раскрыла возможности расчета непосредственных свойств элементов в различных окислительных состояниях. Стабильность положительного окислительного состояния элементов, занимающих минимальные позиции, характеризуется глубиной приходящихся на них минимумов электросродства. По этому признаку намечаются ряды элементов, перечисленных ниже в порядке возрастания стабильности их данного окислительного состояния: $B^+—Al^+—Ga^+—In^+—Tl^+$; $C^{2+}—Si^{2+}—Ge^{2+}—Sn^{2+}—Pb^{2+}$; $As^{3+}—Sb^{3+}—Bi^{3+}$; $Ti^{4+}—Zr^{4+}—Hf^{4+}$; $V^{5+}—Nb^{5+}—Ta^{5+}$; $Cr^{6+}—Mo^{6+}—W^{6+}$; $Mn^{7+}—Tc^{7+}—Re^{7+}$; $Fe^{8+}—Ru^{8+}—Os^{8+}$ и др. Эта зависимость отражает стабильность электронных конфигураций, составляющих основу периодов. Например, основа дополнительной системы, представленная оболочками бериллия ($1s^22s^2$), магния ($2p^63s^2$), цинка ($3d^{10}4s^2$), кадмия ($4d^{10}5s^2$), ртути ($5d^{10}6s^2$), которая в этом ряду последовательно стабилизируется, что и определяет повышение устойчивости группового окислительного состояния элементов, составляющих периоды. Так, в ряду одновалентных элементов дополнительной системы ($B^+—Al^+—Ga^+—In^+—Tl^+$) наиболее стабилен таллий (ртутная оболочка), индий и галлий менее стабильны, а бор и алюминий в одновалентном состоянии химически нестабильны, хотя для алюминия одновалентное состояние в химических соединениях известно. Внешняя p -орбиталь с одним электроном расположена у бора и алюминия на нестабильной бериллиевой и магниевой оболочках. Аналогичны соотношения в ряду элементов II группы дополнительной системы ($C^{2+}—Si^{2+}—Ge^{2+}—Sn^{2+}—Pb^{2+}$), где наиболее стабильно двухвалентное состояние свинца, тогда как двухвалентное состояние олова уже менее стабильно (в минералах олово чаще находится в четырехвалентном состоянии), для германия, кремния и углерода двухвалентное состояние еще менее характерно (они обычно четырехвалентны). Аналогичны ряды последовательного повышения стабильности группового окислительного состояния элементов в III ($N^{3+}—P^{3+}—As^{3+}—Sb^{3+}—Bi^{3+}$), IV ($O^{4+}—S^{4+}—Se^{4+}—Te^{4+}—Po^{4+}$), V ($F^{5+}—Cl^{5+}—Br^{5+}—I^{5+}—At^{5+}$) и других группах.

Периодическая система элементов отражает два типа корреляционных зависимостей их свойств: при сопряженном изменении порядкового номера и валентности (вдоль периодов); изовалентные (групповые) корреляции. Оба они связаны с изменением в структуре атомов числа протонов. Третий тип корреляционных зависимостей свойств элементарных веществ (при постоянстве порядкового номера и валентности) вызван изменением в структуре атомов числа нейтронов. Этим нейтрон-

тым типом зависимостей охватываются свойства изотопов химических элементов. В работе предполагается, что протонные и нейтронные периодические зависимости скоординированы друг с другом по принципу симбатности (однаправленности изменения свойств элементарных веществ). Это предположение основывается на соотношениях потенциалов ионизации изотопов водорода и гелия и согласуется с данными по фазовому распределению изотопов кислорода и серы. Однако оно требует дальнейшего подтверждения и количественной характеристики для выработки комплексной объединенной периодической системы, охватывающей свойства элементов переменной валентности и их изотопов.

Периодическая система, отражающая свойства элементов в различных окислительных состояниях, является основой их геохимической систематики. Наиболее принципиально подразделение элементов на петрогенные и рудогенные, которое проводится в работе с использованием термодинамических характеристик их силикатно-сульфидных и силикатно-окисных равновесий. Рудогенные элементы индифферентны к «сухим» силикатным расплавам, и концентрация их в магмах происходит в меру обогащенности магм флюидными компонентами, к которым рудогенные элементы проявляют сильное химическое сродство.

Сопоставление данных по кларкам химических элементов различных типов пород (введены соответствующие треугольные диаграммы) показывает, что их металлогеническая специализация (связь с ними определенных типов рудных месторождений) в общем совпадает с геохимической специализацией (породы обладают повышенным фоном соответствующих рудогенных элементов).

По связи с различными типами магматических пород химические элементы подразделяются на группы.

Группа I — хром, никель, платина (осмий, иридий), типичные для гипербазитов, и железо, титан, ванадий, характерные для габброидов. К ним примыкают сульфидные ассоциации в базит-гипербазитовых комплексах (Cu, Ni, Pt, Pd) и в колчеданных рудах (Fe, Cu, Au, Hg).

Группа II — ассоциации элементов, связанные с развитием кислого магматизма: колчеданно-полиметаллические (Cu, Zn, Pb, Ag), сульфидно-оловянные (Sn, Pd, Cu, Zn, As, B), кварц-касситеритовые (Sn, W, Mo, Bi, Be, V, Ta, Nb) и цирконовых пегматитов (Zr, Hf, Th).

Группа III — элементы, концентрирующиеся в связи со щелочным магматизмом в монацитовых пегматитах (Ce, Th), пирохлоровых пегматитах (Nb, Ta, Ti, Ce, Sn, Be), карбонатитах (Ti, Fe, Zr, Nb, Ta) и в апатитовых рудах (P, Fe, Ti, TR).

Рудообразование является закономерным звеном развития флюидно-магматических систем, и поэтому петрогенетические модели должны отражать специфику рудоносности магматических комплексов.

Наиболее непосредственные связи между магматизмом и рудообразованием прослеживаются в комплексах ультрамафитов (дунитов, перидотитов, пироксенитов и др.), ортомагматическая (интрузивная) природа которых доказывается обнаружением их высокотемпературного контактового воздействия на вмещающие породы и вулканических аналогов: перидотитовых (гарцбургитовых) и пироксенитовых коматитов. Наиболее магнезиальные разновидности ультрамафитов (дуниты в ассоциации с гарцбургитами) хромитоносны. Хром прочно связывается с дунитовыми магнезиальными расплавами, максимально способствующими повышению валентности хрома и понижению его координационного числа. Энергия связи хрома с кислородом в расплавах (Cr—O) может изменяться от 40 ккал (трехвалентный хром в шестерной координации) до 110 ккал (шестивалентный хром с координационным числом 4). С переходом от дунитового расплава к гарцбургитовому доля шестивалентного хрома уменьшается, и в среднем возрастает его коор-

динационное число, что приводит к понижению растворимости хрома. Соответственно состав рудообразующих хромшпинелидов закономерно варьирует при изменении петрографических особенностей вмещающих пород — дунитов, гарцбургитов, лерцолитов, которые могут входить в состав единых расслоенных массивов. Коэффициент распределения двухвалентного железа и магния между оливином и хромшпинелидом

$$\left(K = \left(\frac{\text{Fe}}{\text{Mg}} \right)_{\text{Ol}} : \left(\frac{\text{Fe}}{\text{Mg}} \right)_{\text{Spl}} \right)$$
 снижается с ростом температуры и умень-

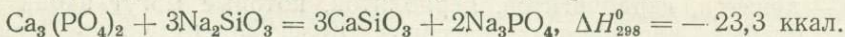
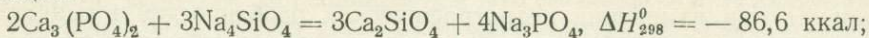
шением глиноземистости хромшпинелида. По величине коэффициента распределения (K) различаются фации: I — плагиоклазовых перидотитов и лерцолитов ($K \geq 0,14$), II — гарцбургитов ($K = 0,14 - 0,12$), III — дунитов ($K \leq 0,12$). При этом состав хромшпинелидов претерпевает закономерные изменения по соотношениям всех главных компонентов, и сохраняется соответствие между составами рудных и породообразующих хромшпинелидов и между оливином, находящимся с ними в ассоциации. Рудные хромшпинелиды (хромиты) отличаются от породообразующих более высокой хромистостью [$\text{Cr}/(\text{Al} + \text{Cr} + \text{Fe}^{3+})$] и более низкой железистостью. Устанавливается нарастание относительного химического сродства трехвалентного железа, хрома и алюминия к магнию относительно двухвалентного железа в последовательности $\text{Fe}^{3+} - \text{Cr} - \text{Al}$.

Наблюдаемая более низкая железистость хромита по отношению к породообразующему хромиту в свете этих соотношений свидетельствует о различных температурных условиях кристаллизации хромитовых руд по отношению к вмещающим их породам. При этом чем больше различие по железистости между хромитом и хромшпинелидом, тем значительнее температурный интервал, разделяющий петрогенезис и рудообразование. По средним величинам [139] различие по железистости [$\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$] рассматриваемых минералов особенно велико для альпинотипных гипербазитов дунит-гарцбургитовой ассоциации (хромит 0,34; хромшпинелид 0,47) и невелико для расслоенных интрузивов (хромит 0,58; хромшпинелид 0,65), которые кристаллизовались в условиях высокой температуры.

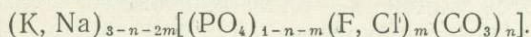
В альпинотипных интрузивах офиолитовых поясов в ассоциацию с дунитами входят гарцбургиты с выдержанным содержанием (около 15%) энстатита, что свидетельствует о предельном (эвтектическом) составе этих пород [141]. С ростом щелочности флюидов гарцбургитовая эвтектика смещается в сторону обогащения ее энстатитом. Ассоциации дунитов с гарцбургитами, содержащими около 30% энстатита, в срединно-океанических хребтах и дунитов с оливиновыми пироксенитами в расслоенных массивах представляют фации относительно повышенной флюидной щелочности. В этих условиях гарцбургиты вытесняются лерцолитами, верлитами, оливиновыми клинопироксенитами с переходом к дунит-клинопироксенитовой ассоциации. Повышение щелочности неблагоприятно для развития хромитового оруденения, для которого оптимальна ассоциация дунитов с гарцбургитами, бедными энстатитом (10—20%). При повышенной щелочности хромшпинелиды вообще вытесняются в ультраосновных породах магнетитом (с переходом дунитов в оливиниты).

Схематически намечаются следующие ассоциации дунитов, перечисленные ниже в порядке возрастания общей щелочности магматических комплексов: дунит-гарцбургитовая, дунит(оливинит)-верлитовая(клинопироксенитовая), дунит(оливинит)-мельтейгитовая(ийолитовая). Повышение щелочности сопровождается обогащением магм галогенами, особенно фтором и фосфором. В горных породах обычны фосфаты кальция (апатит, витлокит и др.), что определяет высокое сродство фосфора к кальцию. Однако, по расчетам Ф. Л. Смирнова, сродство

фосфора к щелочным металлам выражено сильнее, чем сродство его к кальцию:



Реакции сильно смещены вправо, что свидетельствует о более прочных химических связях фосфора с натрием, чем с кальцием. Наличие галогенов и углекислоты еще усиливает тенденции фосфора к вхождению в щелочные расплавы вследствие образования комплексных соединений с этими элементами:



Поэтому магнезиальные ультраосновные породы обогащены хромовой кислотой, а щелочные породы, богатые кальцием, натрием, калием, — фосфорной кислотой и галогенами, с чем связана их специализация на редкие земли, уран, тантал, ниобий.

Концентрации рудогенных элементов в магмах (их металлогенической специализации) способствуют явления собственно магматической (ликвационной и др.) и кристаллизационной дифференциации. Некоторые рудогенные элементы, связанные со щелочным, ультраосновным и основным магматизмом, эффективно концентрируются при дифференциации магм, и петрогенезис по существу становится рудогенерирующим процессом. В результате магматической дифференциации возникают месторождения апатитовых руд, ниобия, тантала, редких земель в карбонатитах, хромитов, ванадиево-титано-железистых окисных руд и медно-никелевых сульфидных руд, богатых платиной и палладием.

Рассмотрены петрогенетические модели, отражающие эту наиболее непосредственную связь магматизма и рудообразования. Так, магматические дифференциаты, сильно обогащенные железом, при кристаллизации в относительно окислительной обстановке могут непосредственно дать ванадиево-титано-железные окисные руды. Подобные богатые железом расплавы (особенно ультрамафитовые) по сравнению с обычными магнезиальными расплавами обладают повышенным химическим сродством к сере и при воздействии на них флюидов легко подвергаются сульфидизации, сопровождающейся концентрацией в магмах никеля, платины, меди и родственных ей элементов. Наиболее ярко связь определенных парагенезисов рудогенных элементов с типами магм и трендами их дифференциации проявляется в расслоенных базит-гипербазитовых интрузивах, в которых выражено магматическое разделение на две части — ультраосновную (нижнюю) и основную (верхнюю), осложненное ритмами более мелкого расслоения. В ультраосновной зоне в нижних частях в магнезиальных породах концентрируются хромитовые руды, а в верхних, обогащенных железом, частях — медно-никелевые сульфидные руды. Для основной зоны, дифференцированной с накоплением железа в верхних частях, характерны ванадиево-титано-железные окисные руды. При возрастании щелочности расслоенных комплексов окисная титано-железородная минерализация экстенсивно распространяется с охватом ультрамафитовых зон (с вытеснением хромитового и медно-никелевого оруденения).

Титаномагнетитовые, апатитовые, медно-никелевые руды, как и хромитовые, находятся в строгой зависимости от состава материнских пород. Так, медно-никелевое отношение сульфидных руд последовательно возрастает при понижении в магматических комплексах роли ультраосновных пород, при отсутствии которых оруденение становится медным. В габбро-диоритовых, габбро-сиенитовых, габбро-плагиогранитовых комплексах медное оруденение сочетается с полиметаллическим, роль которого возрастает при увеличении в составе комплексов средних и кислых пород. В вулканических формациях колчеданно-поли-

металлическое оруденение связано с натриевыми базальт-андезитовыми, базальт-дацитовыми и базальт-липаритовыми комплексами дифференцированных пород, причем прослеживается аналогичная закономерность возрастания значения наложенного полиметаллического оруденения при увеличении роли средних и кислых пород в магматических комплексах. Для кислого магматизма характерны бериллий, бор, литий, таллий, редкие земли, уран, торий, тантал, ниобий, олово, вольфрам, цирконий, гафний, индий. Особое положение занимает литий, типичный для грейзенов с вольфрамитом и касситеритом, в которых он концентрируется в лепидолите и циннвальдите, и для сподуменовых пегматитов, содержащих танталит, касситерит. При метасоматических процессах в пегматитах к наиболее ранней высокотемпературной стадии относится развитие калиевого полевого шпата, который сменяется при понижении температуры альбитом, за которым следуют сподумен и литиевые слюды. Эта последовательность коррелируется с усилением бериллиевой, тантало-ниобиевой, оловянной и боросиликатной (турмалиновой) минерализации. Литий сильно отличается по своим свойствам от других щелочных металлов и по существу не является петрогенным элементом, рассеиваясь в породообразующих минералах очень ограниченно, хотя и обладает высоким сродством к силикатным структурам. Причина заключается в особой кристаллохимической роли лития, отличающей его от натрия и других щелочных металлов. В условиях земной коры литий входит в состав силикатов алюминия (сподумен $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и др.), а натрий — в состав алюмосиликатов (альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и др.).

Горные породы сложены в основном алюмосиликатами, вследствие чего возможности замещения в них натрия и других щелочных металлов литием очень ограничены. В калийных солях, в сульфатах, в буре, где такого структурного ограничения нет, литий концентрируется совместно со щелочными металлами и может образовывать крупные месторождения (оз. Сирлс в Калифорнии). С переходом к глубинным геосферам высокого давления роль алюмосиликатов уменьшается, а силикатов алюминия — возрастает. Это равносильно повышению петрогенных свойств лития, его способности рассеиваться в породообразующих минералах вследствие образования твердых растворов типа жадеит-сподумен. С другой стороны, проникновение на глубину тектонических дислокаций и связанное с ними возрастание температуры и снижение литостатического давления, ограничивающее устойчивость силикатов алюминия, должно способствовать освобождению лития и его восходящей миграции во флюидных потоках, что определяет специфику ювенильных растворов в областях современного вулканизма и рифтогенеза [99].

Аналогом щелочных металлов среди рудогенных элементов I группы является таллий. Хотя по структурной характеристике он входит в подгруппу, отличную от подгруппы щелочных металлов, он очень близок им по многим свойствам. Благодаря этому сходству таллий накапливается совместно со щелочными металлами в калийных солях, в алунитах, в щелочных полевых шпатах и в слюдах.

Во II группе элементов типичным гранитофилом является бериллий. Роль бериллия и магния в кристаллохимии силикатов различна, вследствие чего они изоморфно не замещают друг друга и не накапливаются совместно в процессах минералообразования в земной коре. Магний в силикатах находится в шестерной координации, а для бериллия более типична четверная координация. Однако можно полагать, что в глубинных геосферах высокого давления стабильны соединения бериллия с октаэдрической атомной позицией этого элемента. Это должно способствовать изоморфизму бериллия с магнием и большему рассеянию этого элемента в горных породах. Поэтому бериллий, как и литий, связан с наиболее глубинными источниками, с гранитоидным магматизмом, раз-

вивающимся на этапах активизации жестких структур вдоль глубинных разломов, с характерной фторидной специализацией.

Из типичных рудогенных элементов бериллию наиболее близок цинк. Как и бериллий, он проявляет сильную тенденцию к вхождению в минералы в тетраэдрической атомной конфигурации. В этом смысле силикаты этих металлов — фенакит Be_2SiO_4 и виллемит Zn_2SiO_4 относительно подобны. Четверная координация бериллия и цинка устанавливается для многих минералов: BeO , ZnO , BeAl_2O_4 , $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Благодаря этому сходству многие минералы, например ставролит, являются концентраторами одновременно цинка и бериллия. Бериллий концентрируется отчасти в позднемагматическую (пегматитовую), но главным образом в постмагматическую стадию. В гранитных пегматитах (с изумрудом, аквамаринном и др.) содержание BeO обычно не превышает 0,1%. Крупные концентрации бериллия присутствуют главным образом в берилл-флюорит-слюдистых полевошпатовых (гельвин, фенакит, бертрандит) и в бертрандит-флюорит-фенакитовых метасоматитах, в грейзенах (берилл, молибденит, касситерит, вольфрамит) или скарнах, в которых различаются ассоциации берилл-гельвиновая (Be , Zn , Mn , Fe , F) и фенакит-хризоберилловая (Be , Al , B , F). Цинк-бериллиевое оруденение отмечается на скарных месторождениях, относясь к наиболее поздним стадиям метасоматоза (месторождение Айрон Маунтин в штате Нью-Мексико, США). В этом месторождении благодаря сероводородной специализации бериллий находится в парагенезисе не только с цинком, но также с марганцем и железом, с которым он образует комплексные минералы — гельвин $\text{Mn}_8[\text{BeSiO}_4]_6\text{S}_2$ и даналит $(\text{Mn}, \text{Fe})_8[\text{BeSiO}_4]_6\text{S}_2$. Формирование гельвинового наложения на скарны отражает необычный сложный состав гидротермальных растворов, богатых одновременно фтором и сероводородом. В скарнах отмечается также ассоциация хризоберилла с магнетитом. Однако в общем для бериллия не характерна парагенетическая связь с железом, которое обычно выносится при наложении бериллиевое оруденения на скарны. В результате образуются фенакит-хризоберилловые руды, бедные железом.

Характерен парагенезис бериллия с бором, занимающим в системе элементов такую же позицию в III группе по отношению к алюминию, как литий и бериллий относительно натрия и магния в I и II группах.

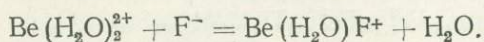
Физико-химические модели гранитоидных (глубинных) систем на прогрессивном и регрессивном этапах различны. В прогрессивную стадию это открытые магматические системы, развивающиеся под воздействием инфильтрационного потока трансмагматических флюидов путем магматического замещения окружающих пород. Типичным примером является мигматизация, сопровождающаяся широким выносом и рассеянием рудогенных минералов. Прекращение или уменьшение фильтрации флюидов через магматические расплавы меняет их отношение к окружающим породам: инфильтрационные процессы магматического замещения сменяются диффузионными явлениями ассимиляции и гибридызма. Затем наступает регрессивный этап развития магматизма, о котором можно судить по составу жильной свиты интрузивов, представленной обычно пегматитами, аплитами, иногда лампрофирами.

По отношению к биотиту в гранитах главного интрузивного тела в аплитах и пегматитах состав биотита всегда сильно смещен в сторону глиноземистых истонит-сидерофиллитовых слюд, а в лампрофирах — флогопит-аннитовых слюд, бедных алюминием. Это указывает на противоположные тенденции изменения кислотности-щелочности этих пород. По отношению к материнскому граниту аплиты являются производными подкисленных магм, а лампрофиры, наоборот, производными ощелоченных магм [61]. Первая (аплит-пегматитовая) тенденция доминирует. Она является следствием перехода к флюидно-магматическим системам, в которых затруднено отделение кислотных компонентов (HCl , HF , H_2S ,

H_3BO_3 , H_2CO_3 и др.) и происходит накопление их в магматических очагах. Положение пегматитов в общем развитии гранитоидных магматических систем обрисовано А. Н. Заварицким [45], который назвал пегматиты образованиями, промежуточными между горными породами (гранитами главной фазы) и рудными жилами. Генерация пегматитовых флюидных расплавов может происходить путем отщепления их от гранитных (алескитовых) магм на конечных стадиях их развития. Состав пегматитов закономерно отличается от материнских гранитов более высоким содержанием ортоклаза относительно кварца, что соответствует составу флюидных фаз, получаемым при экспериментальном моделировании ликвации [91]. Ликвация является эффективным фактором концентрации рудогенных металлов в жидких фазах, относительно обогащенных летучими компонентами. Механизм ликвационной концентрации рудогенных металлов играет большую роль в металлогенической специализации магматических комплексов.

Флюидная концентрация рудогенных металлов (генерация рудоносных расплавов и растворов различного металлического состава) в какой-то мере, возможно, отвечает схемам экстрактивной гидрометаллургии [48, 157 и др.]. Выделение металлов здесь основано на подборе таких растворителей (экстракционных реагентов, образующих обособленные фазы), в которых эффективно проявляется селективная фазовая концентрация конкретного набора металлов или одного металла и тем самым достигается их извлечение (экстракция) из сред, где металлы находятся в рассеянном состоянии. При этом большую роль играет способность металлов к образованию различных комплексов — нитратных, цианидных, роданидных и особенно галогенных [48]. Широкие вариации химического средства комплексов металлов к различным экстракционным реагентам (экстрагентам) обуславливают селективность экстракции, специфической для каждой экстракционной системы. При этом осуществляется нередко очень тонкое разделение металлов, даже обладающих сходными химическими свойствами (лантаноидов, циркония, гафния, ниобия, тантала и др.).

Механизм экстракции галогенидных и других комплексов металлов характеризуется типом комплексных соединений металлов, переходящих в экстрагентную фазу. По этому признаку выделяются [48]: молекулярные галогениды — $[\text{GeCl}_4]$, $[\text{AsCl}_3]$, комплексные кислоты — $\text{H}[\text{FeCl}_4]$, $\text{H}_2[\text{CdCl}_4]$ и их соли с литием, кальцием и т. д., сульфидные металлоорганические и сложные комплексные соединения. Комплексные ионы гидратируются при взаимодействии с водным раствором, происходит последовательное замещение молекул воды ионом галогена, например:



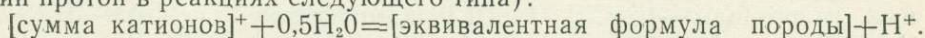
При таком замещении координационное число металла обычно понижается.

Металлы, обладающие сильной тенденцией к комплексообразованию, такие как платиноиды, золото (III), ртуть, галлий (III), висмут, дают высшие галогенидные комплексы даже при небольшой концентрации ионов галогенов, тогда как для высших галогенидных комплексов германия, железа (III), галлия и подобных им металлов с более слабой тенденцией к комплексообразованию (с неустойчивыми комплексными ионами) требуются более высокие концентрации галогено-водородных кислот. Между энергией координационной связи и устойчивостью комплексов нет прямой зависимости. Так, у всех металлов энергия связи галогенидов значительно понижается с переходом от фторидов к хлоридам. В то же время устойчивость галогенидных комплексов изменяется для различных металлов по-разному, что вызвано главным образом различиями по энергетическим эффектам гидратации.

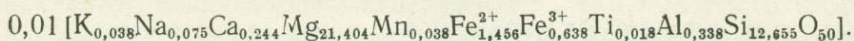
В эволюции кислого магматизма связи с оруденением в общем коррелируются с характером флюидного режима, сопровождающего магматизм. Для ранних этапов характерна сульфидно-хлоридная и хлоридная минерализация растворов с рудогенными металлами — медью, свинцом, серебром, золотом, отчасти молибденом. По мере эволюции кислого магматизма все большую роль играют бор и фтор и соответствующая рудная минерализация с концентрацией вольфрама, олова, ниобия, тантала, редких земель, лития и бериллия.

Системы глубинного минералообразования зарождаются и эволюционируют в связи с тектоническими дислокациями при взаимодействии с восходящими потоками флюидов подкорового происхождения [63], которые окисляются по мере подъема в верхние горизонты, выделяя энергию, необходимую для развития магматизма и метаморфизма [90]. С этими потоками связана восходящая миграция химических элементов, которая рассматривается в работе в корреляции с изменением геохимической обстановки и привлечением данных по химическому средству элементов к флюидным компонентам — водороду, сере, кислороду, галогенам. Принципиальное разделение химических элементов в этом плане наметилось по их химическому средству, с одной стороны, к водороду, сере, хлору, с другой стороны, к водороду и фтору. Водородная восстановительная обстановка способствует концентрации золота, серебра, меди, ртути, платины и платиноидов, хрома, определяющих специфику металлогении подвижных структур мафического профиля (раннегеосинклинальных офиолитовых поясов и др.). Окислительная и фторидная специфика отражает концентрацию иного набора элементов — олова, вольфрама, лития, скандия, лантана, урана, тория, циркония, гафния, ниобия, тантала, бериллия, бора. Эти элементы типичны для металлогенических поясов активизации платформ, характеризующихся развитием кислого магматизма борно-фторидной флюидной специализации.

Кислотно-щелочные свойства оксидов химических элементов (ангидридов кислот и оснований) и минералов оцениваются в работе величинами средства к протону относительно водных растворов ($\Delta Z_T^{H_2O}$). Такой подход распространен и на оценку общей основности пород, состав которых приводится к формуле протонного эквивалента (в расчете на один протон в реакциях следующего типа):



Свободная энергия этой реакции $\Delta Z_T^{H_2O}$ является мерой основности породы. Эквивалентная формула, например, дунита имеет следующий вид (средний состав по С. П. Соловьеву [131]):



Введен новый тип петрохимических диаграмм, на которых специфика состава пород (железистость, соотношение и содержание щелочных металлов и др. в эквивалентной формуле) рассматривается относительно их общей основности ($\Delta Z_T^{H_2O}$). На диаграмме $\Delta Z_T^{H_2O} - (\text{Na} + \text{K})$ выявились главные типы серий магматических пород, названные по типичным вулканическим породам, но охватывающим также плутонические аналоги: I — толеит-базальтовые, Ia — трахитовые, Ib — фonoлитовые, Iv — нефелинитовые и II — липарит-андезитовые.

Обосновываются новые представления о генезисе пород выделенных серий, отражающие различия их по трендам дифференциации, условиям геологического залегания, распространенности и металлогенической специализации.

Толеит-базальтовые серии пород (I) отражают автономное развитие магматизма (без существенного взаимодействия с веществом коры или мантии в промежуточных очагах). Они связаны с областями растяже-

ния земной коры на ранних стадиях развития эвгеосинклиналей и рифтовых структур. Эти серии охватывают гипербазиты дунит-гарцбургитовой ассоциации (и перидотитовые коматиты), габброиды (и пижонитовые базальты) и более кислые продукты дифференциации основной магмы (исландиты, пантеллериты, щелочные граниты и граносениты). Предполагается, что ультраосновные магмы в этих сериях возникли путем магматической дифференциации мантийных магм (продуктов полного плавления вещества мантии) под влиянием флюидов существенно водородного состава. Проводится аналогия этого процесса с магматическим расслоением в стратиформных интрузивах, таких как Великая Дайка в Южной Родезии, в которой эрозией вскрыта граница раздела между ультраосновной (нижней) и основной (верхней) зонами. Ультраосновные породы Великой Дайки являются аналогами дунит-гарцбургитовой альпинотипной ассоциации офиолитовых поясов, а основные породы — глубинные аналоги пижонитовых базальтов.

Базит-гипербазитовое магматическое расслоение этого типа прослеживается в расслоенных интрузивах гарцбургит-норитового типа, также относящихся к рассматриваемой серии. Типичные массивы относятся к субвулканической фации, причем с переходом к более глубинным условиям повышенного флюидного давления в составе всех пород расслоенных комплексов возрастает роль плагиоклаза (усиливается анортозитовая тенденция). Примером расслоенных массивов, переходных к плутонической фации, является Бушвельд, характеризующийся обилием лейкократовых разновидностей пород (до анортозитов) в ультраосновной и основной зонах. Специфические породы, отражающие эти условия, хромитовые плагиоклазиты, характерны для так называемой критической (наиболее ритмично расслоенной) зоны Бушвельда. С переходом к плутонической фации ультраосновная зона в строении массивов исчезает, и они в целом приобретают норит-анортозитовый состав с реликтами расслоенности (Коростеньский и Салминский плутоны), которые затем утрачиваются (Джугджурский и Адирондакский массивы). Эта петрохимическая тенденция перехода к глубинным зонам связывается с повышением давления восстановленных флюидов (характеризующихся слабощелочной реакцией) и соответствующим обогащением плагиоклазом эвтектических составов магм.

Переход к щелочным (фельдшпатоидным) сериям характерен для завершающих этапов развития магматических циклов, для формирования поднятий в офиолитовых геосинклинальных поясах и рифтовых структурах. При этом происходит метаморфическое разуплотнение мантийного субстрата и разрастание слоя основных пород, что в океанических областях приводит к воздыманию подвижных зон и формированию вулканических островов.

Последовательность щелочных серий I — Ia — Ib — Iv отвечает усилению десилицированности расплавов и нарастанию их общей щелочности. Эта тенденция связана с процессами замещения магмами ультраосновного субстрата в мантии (и магнезиальных карбонатных пород в земной коре) при разрастании глубинных магматических очагов. Развитие таких очагов отражает переход от линейного (трещинного) вулканизма, типичного для серий I, к вулканизму центрального типа, свойственного щелочным сериям, что сопровождается повышением флюидного давления в магматических камерах. Петрографическим подтверждением такой схемы является обычное присутствие включений ультраосновных пород (и иногда эклогитов) с переходом от толеит-базальтового вулканизма к щелочному.

Путем расчета выявляется большая разница по основности предполагаемых мантийных пород ($\Delta Z_{1200}^{H_2O} = 4-5$ ккал) и базальтоидных расплавов ($\Delta Z_{120}^{H_2O} = 2-3$ ккал), определяющая эффективность усиления

щелочности расплавов при разрастании базальтоидных магматических очагов в ультраосновном субстрате.

Переход от толеит-базальтового магматизма (серии I) к липарит-андезитовому (серии II) намечает тенденции флюидного подкисления и дебазификации базальтоидных расплавов, стимулирующих взаимодействие магм с сиалическим (кислым) субстратом при формировании путем магматического замещения очагов корового типа. Устойчивость состава андезитов в вулканической фации ($\text{SiO}_2 = 60\%$) связана с минимумом в системе базальт — сиалическая порода [44]. С переходом к плутонической фации более высокого флюидного давления этот минимум смещается в кислую область и соответствует гранитам — наиболее широко распространенным плутоническим породам в сериях II. Магматизм липарит-андезитовых серий (II), включая гранитоиды, типичен для складчатых геосинклинальных поясов на орогенической стадии их развития. Он отсутствует в рифтовых структурах в океанах (в океанических хребтах или на вулканических островах) или на континентах (в составе трапповых формаций). Изменение типа вулканизма I→II в ходе эволюции складчатых подвижных поясов коррелируется с увеличением мощности земной коры [175], которая при полном вытеснении толеит-базальтовых серий андезитовыми достигает значительной величины (до 60—70 км). При этом под складчатыми поясами формируются глубинные структуры, обозначаемые понятием «корни гор», с мощными слоями основных и кислых пород. Развитие магматических серий II типа непосредственно сопряжено с образованием коры континентального типа путем аллохимического метаморфизма глубинных зон, их общей дебазификации и разуплотнения.

Структурная эволюция земной коры в складчатых подвижных поясах сопровождается сопряженным развитием магматических и метаморфических серий I—II—III. Ранний (предорогенный) метаморфизм (I), интенсивно проявленный в офиолитовых поясах и в других геосинклинальных структурах мафического профиля, тесно связан с магматическими породами серии I, щелочной уклон в развитии которой (I→Ia) на стадии формирования геантклинальных поднятий как бы наследуется ранним метаморфизмом натриевого щелочного типа (развитие спилитов, альбит-хлоритовых и глаукофановых сланцев, натриевых эклогитов и др.). Характерен глаукофановый метаморфизм, приуроченный к офиолитовым поясам и не встречающийся в геосинклинальных структурах иного типа. Гипербазиты дунит-гарцбургитовой ассоциации также подвергаются наложению щелочного глаукофанового метаморфизма и связанной с ним серпентинизации. В раннюю щелочную стадию серпентинизации образуются зеленые серпентиниты, в составе которых отсутствует магнетит, несмотря на высокую степень окисления железа. Благодаря повышенной щелочности растворов трехвалентное железо входит в раннем серпентине в кислородные тетраэдры, замещающая в них кремний [141]. С переходом к орогенической стадии характер метаморфизма гипербазитов изменяется, ранние зеленые серпентиниты подвергаются прогрессивной перекристаллизации с образованием антигорита и выделением магнетита. При этом происходит вынос щелочных металлов и местами получают распространение процессы карбонатизации серпентинитов.

Метаморфизм орогенической стадии (II—III) связан со становлением в подвижных зонах гранитоидов, отражением чего является усиление в глубинных зонах мигматизации и общих процессов дебазификации. В результате развитие магматических серий (I—II) и эволюция метаморфизма (I—II—III) коррелируются с увеличением мощности земной коры, обусловленной разрастанием в ней слоев основных и кислых пород. Степень метаморфизма подвижных поясов (формации II и III) в общем прямо коррелируется с мощностью земной коры: на Камчатке максимум мощности соответствует мигматитовой зоне Срединного хребта (37 км),

на Хоккайдо — зоне Хидака (48 км) и т. д. В орогеническую стадию развития складчатых поясов глубинные зоны в их пределах охватываются аллохимическим метаморфизмом и общей дебазификацией пород с соответствующим погружением поверхностей Конрада (с замещением основных пород кислыми) и Мохоровичича (с замещением ультраосновных мантийных пород основными). Эти процессы сопрягаются с флюидным выносом оснований. В результате разуплотнения глубинных зон происходит орогенический подъем складчатых областей, прямо коррелирующийся с интенсивностью метаморфизма, который в орогеническую стадию непосредственно связан с развитием гранитоидов: вначале плагиогранитов, а затем нормальных калиевых гранитов. Поэтому орогеническое воздымание складчатых областей может сопрягаться с погружением поверхности Мохоровичича, и глубина эрозионного среза метаморфических поясов не коррелируется однозначно с общей мощностью земной коры. Поскольку эрозии подвергается слой кислых пород в зонах наиболее глубокой эрозии метаморфических поясов (до 30—40 км), он характеризуется небольшими мощностями и может отсутствовать. Выравнивание поверхности Мохоровичича в зрелых геотектонических областях типа древних щитов происходит на различных глубинах в зависимости от соотношения мощностей кислых и основных пород, которое связано с типом метаморфизма. Соответственно глубина залегания мантии под древними щитами изменяется в широких пределах: 27—28 км (Анабарский щит), 40 км (Алданский и Балтийский щиты), 50—60 км (Украинский щит) и др. Она не зависит от степени эрозии отдельных блоков, составляющих древние щиты. Так, в пределах Алданского щита внутренние части менее эродированы (собственно алданская фация глубинности) по сравнению с краевой областью (сутамская фация глубинности), тогда как поверхность Мохоровичича залегает на глубине 40 км в пределах всей площади щита. На Украинском щите наиболее глубоко эродированный Гайворонский блок [117] отвечает особенно большой мощности коры (около 60 км) и основному ее составу. Эти соотношения также свидетельствуют о метаморфическом разрастании слоя основных пород за счет мантийного субстрата в орогенические стадии развития складчатых поясов.

Общая метаморфическая дебазификация земной коры подвижных поясов, островных дуг и активных континентальных окраин на орогенической стадии их развития, связанная с флюидным выносом оснований, коррелируется с вытеснением основного магматизма средним и кислым (I—II). Отчасти это связано с взаимодействием расплавов с сиалической корой, отчасти же обусловлено прямым воздействием на расплавы метаморфических растворов, вызывающих их дебазификацию, как и окружающих пород.

Намечаются три аспекта связи метаморфизма с месторождениями полезных ископаемых: наложение на ранее сформированную минерализацию, через посредство магматических проявлений и непосредственное металлогеническое значение. Многие месторождения полезных ископаемых создаются при наложении метаморфизма на ранее сформировавшуюся минерализацию — железистые кварциты, рутиловые руды в эклогитах и амфиболитах, амфиболитовые, ильменитовые и титаномagnetитовые руды, гранулированный кварц и др. Более сложны связи с метаморфизмом полезных ископаемых магматогенного генезиса, размещение которых контролируется типами метаморфизма и метаморфической зональностью (редкометалльные, керамические и мусковитовые пегматиты, редкометалльные мигматитовые проявления и др.). При этом возникает взаимообусловленность метаморфизма, магматических проявлений и их металлогенической специализации. Еще более проблематично непосредственное металлогеническое значение метаморфизма. Оно предполагается в настоящее время применительно к золоторудным

месторождениям, среди которых выделяются метаморфогенные типы [13], размещение которых контролируется региональной метаморфической зональностью. Геохимическим основанием для предположения о непосредственной металлогенической роли метаморфизма является установление [112 и др.] широкой площадной миграции золота и других рудогенных металлов при метаморфизме и накопление их по мере развития метаморфической зональности. Золото накапливается в зонах низкотемпературного метаморфизма, с которыми связаны и его метаморфогенные месторождения, сходные с вмещающими метаморфическими породами по ряду геохимических особенностей (по элементам-примесям в пирите и др. [13]).

Таким образом, в работе предложен новый расширенный вариант периодической системы элементов, охватывающий их различные окислительные состояния. На основе этой системы дана геохимическая систематика элементов, определяющая их поведение в процессах петрогенезиса и рудообразования. Обосновано подразделение элементов на петрогенные и рудогенные и прослежены связи между магматизмом, метаморфизмом и рудообразованием, выделены главные серии магматических и метаморфических пород, которые рассматриваются в плане их металлогенической и геохимической специализации. Обоснованы новые представления о генезисе серий изверженных пород. Затронуты также глобальные проблемы формирования земной коры различного типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахумов Е. И. О периодической системе химических элементов.— ЖОХ, 1947, 17, № 7, с. 1241—1245.
2. Баженова Г. Н. Состав газовых включений в анортозитах Каларского массива и в ассоциирующих с ними чарнокитах и сиенитах.— Докл. АН СССР, 1972, 205, № 1.
3. Базарова Т. Ю., Шугурова Н. А. Летучие компоненты при кристаллизации некоторых щелочных эффузивных и гипабиссальных пород.— Докл. АН СССР, 1968, 178, № 6, с. 1399—1401.
4. Белов Н. В. Минералогия и периодический закон.— Вестн. АН СССР, 1976, № 2, с. 101—114.
5. Бенс Э. Желоб Пуэрто-Рико.— В кн.: Окраины континентов и островные дуги. М.: Мир, 1970, с. 149—156.
6. Баскина В. А. Ультракалиевые липариты Приморья.— Сов. геология, 1978, № 1.
7. Баскина В. А. Ультраосновные вулканические породы.— Геол. и геофиз., 1975, № 8, с. 3—18.
8. Баженов И. К., Индукаев Ю. В., Яхно А. В. Самородное железо в габбро-долеритах р. Курейки (Красноярский край).— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1959, 88, вып. 2.
9. Бородин Л. С. Относительная основность катионов и изоморфные замещения в минералах изверженных пород.— Докл. АН СССР, 1977, 236, № 5, с. 1199—1202.
10. Буссен И. В., Сахаров А. С. Первичная расслоенность и первично расслоенные массивы.— В кн.: Проблемы минералогии и петрологии. Л.: Наука, 1972.
11. Берг Г. Геохимия месторождений полезных ископаемых. М.: ОНТИ, 1937.
12. Богатиков О. А. Анортозиты СССР. Автореф. докт. дисс. М., 1974.
13. Буряк В. А. Метаморфогенно-гидротермальный тип промышленного оруденения. Новосибирск: Наука, 1975, с. 47.
14. Вдовыкин Г. П. Метеориты. М.: Наука, 1974.
15. Вернадский В. И. Парагенезис химических элементов в земной коре. Избр. соч. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1954.
16. Верятин У. Д., Маширев В. П., Рябцев Н. Г. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник/Под ред. А. П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1965.
17. Виноградов А. П. Химическая эволюция Земли. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
18. Войткевич Г. В., Мирошников А. Е., Поваренных А. С., Прохоров В. Г. Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1970.
19. Войткевич Г. В., Мирошников А. Е., Поваренных А. С., Прохоров В. Г. Краткий справочник по геохимии. 2-е изд. М.: Недра, 1977.
20. Григорович В. К. Периодический закон Д. И. Менделеева и электронное строение металлов. М.: Наука, 1966.
21. Гавриленко Б. В., Беляев О. А., Федотов Ж. А. Поведение золота и рудогенных элементов при прогрессивном метаморфизме пород Печенгского комплекса.— В кн.: Геология и тектонический режим метаморфизма. Свердловск: Изд-во Горного ин-та, 1977.
22. Гаст П. В. Химия земных и лунных базальтовых пород. М.: Наука, 1973.
23. Генкин А. Д. Условия нахождения и особенности минералов платиновой группы в рудах Норильского месторождения.— Геол. рудн. месторож., 1959, № 6.
24. Герасимовский В. И., Сапронова Г. В., Савинова Е. Н. Бериллий в эффузивных породах Исландии.— Геохимия, 1976, № 3.
25. Гиббс Дж. Термодинамические работы. Гостехтеоретиздат, 1950.
26. Гидриды металлов/Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа и Дж. Либовица. М.: Атомиздат, 1973.
27. Глазунов О. М. Геохимические типы гипербазитов.— В кн.: Проблемы геохимии эндогенных процессов. Новосибирск: Наука, 1977, с. 223—232.
28. Гольдшмидт В. М. Основные работы по геохимии и кристаллохимии. Л., 1933.
29. Годовиков А. А. Орбитальные радиусы и свойства элементов. М.: Наука, 1977.
30. Григорьев Д. П., Исколь Е. В. Дифференциация некоторых силикатных расплавов, как результат образования двух несмешивающихся жидкостей.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1937, № 1.
31. Добрецов Н. Л. Глаукофан-сланцевые и эклогит-глаукофан-сланцевые комплексы СССР. Новосибирск: Наука, 1974.
32. Гурвич Л. В., Карачавцев Г. В., Кондратьев В. Н. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродства к электрону: Справочник/Под ред. В. Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974.

33. *Гурулев С. А.* Геология и условия формирования Июко-Довыренского габбро-перидотитового массива. М.: Наука, 1965.
34. *Делицын Л. М., Мелентьев Б. Н., Делицина Л. В.* Ликвация в расплавах — зарождение, развитие, стабилизация. — Докл. АН СССР, 1974, 219, № 1.
35. *Дей К., Селбин Д.* Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1969.
36. *Дмитриев Л. В.* Геохимия и петрология коренных пород срединных океанических хребтов. Автореф. докт. дисс. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1973.
37. *Додин Д. А., Батуев Б. Н., Митенков Г. А., Изоитко В. М.* Атлас пород и руд Норильских медно-никелевых месторождений. Л.: Недра, 1971.
38. *Ермаков В. А., Баженова Г. Н., Геншафт Ю. С.* Габбро-анортозиты Камчатки. — В кн.: Проблемы петрологии. Т. 1. Алма-Ата, 1976.
39. *Ефимов А. А., Ефимова Л. П.* Кытлымский платиноносный массив. М.: Недра, 1967.
40. *Жариков В. А.* Кислотно-основные характеристики минералов. — Геол. рудн. месторожд., 1967, № 5.
41. *Жариков В. А.* Режим компонентов в расплавах и магматическое замещение. — В кн.: Проблемы петрологии и генетической минералогии. М.: Наука, 1969.
42. *Жариков В. А.* Физико-химические основы петрологии. М.: Изд-во МГУ, 1977.
43. *Жариков В. А., Иванов И. П., Литвин Ю. А., Ишбулатов Р. А.* Экспериментальные исследования плавления пород щелочноземельной серии при давлении 35 кбар. — Докл. АН СССР, 1974, 219, № 2, с. 443—446.
44. *Жариков В. А., Маракушев А. А.* К проблеме рудоносности магматических серий. — В кн.: Магматизм и эндогенное рудообразование. М.: Наука, 1976, с. 5—12.
45. *Заварицкий А. Н.* Введение в петрохимию изверженных горных пород. М.: Изд-во АН СССР, 1950.
46. *Зимин С. С.* Парагенезисы офиолитов и верхняя мантия. М.: Наука, 1973.
47. *Зотов И. А.* Магматическое замещение при формировании интрузивов норильского типа. — В кн.: Проблемы магматической петрологии. М.: Наука, 1977.
48. *Золотов Ю. А., Иофа Б. З., Чучалин Л. К.* Экстракция галогенидных комплексов металлов. М.: Наука, 1973.
49. *Зырянов В. Н., Перчук Л. Л.* Природа натровых и калиевых магм с избытком кремнезема. — Докл. АН СССР, 1978, 238, № 2, с. 430—432.
50. *Икорский С. В.* Органическое вещество в минералах изверженных горных пород. М.: Наука, 1967.
51. *Йодер Г. С., Тилли К. Э.* Происхождение базальтовых магм. М.: Мир, 1965.
52. *Карпетьянц М. Х., Карпетьянц М. Л.* Основные термодинамические константы неорганических веществ. М.: Химия, 1968.
53. *Карпетьянц М. Х., Дракин С. И.* Строение вещества. М.: Высшая школа, 1978.
54. *Каминский Ф. В., Пополитов Э. И., Францессон Е. В., Цыханский В. Д.* Цирконий, гафний, ниобий и тантал в кимберлитовых породах. — Геохимия, 1977, № 10, с. 1552—1560.
55. *Киреев В. А.* О кислотно-основных свойствах окислов. — Физ. хим., 1964, 38, вып. 8.
56. *Козарко Л. Н., Кригман Л. Д., Петрова Е. Н., Соловова И. П.* Фазовые равновесия в системе фторапатит — нефелин — диопсид. — Геохимия, 1977, № 1.
57. *Кепежинская К. Б., Василенко Б. В., Добрецов Н. Л., Ревердатто В. В.* Петрохимические исследования метаморфических комплексов. — В кн.: Проблемы петрологии земной коры и верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1976, с. 56—68.
58. *Коржинский Д. С.* Гранитизация как магматическое замещение. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1952, № 2.
59. *Коржинский Д. С.* Проблемы петрографии магматических пород, связанные с сквозьмагматическими растворами и гранитизацией. — В кн.: Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
60. *Коржинский Д. С.* Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
61. *Коржинский Д. С.* Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий. — Докл. АН СССР, 1959, 128, № 2.
62. *Коржинский Д. С.* Общие закономерности постмагматических процессов. — В кн.: Проблемы постмагматического рудообразования. Т. II. Прага, 1965.
63. *Коржинский Д. С.* Трансмагматические потоки растворов подкорового происхождения и их роль в магматизме и метаморфизме. — В кн.: Кора и верхняя мантия. М.: Наука, 1968.
64. *Короновский Н. В.* К проблеме игнимбритов. — Бюлл. МОИП. Отд. геол., 1976, № 5.
65. *Кориковский С. П.* Фации метаморфизма метапелитов. М.: Наука, 1979.
66. *Кузнецов Ю. А.* Главные типы магматических формаций. М.: Недра, 1964.
67. *Козлов М. С.* Распределение калия и натрия в девонских формациях зоны сочленения Горного и Рудного Алтая. — Геохимия, 1977, № 2.
68. *Ленников А. М.* Петрология Джугджурского анортозитового массива. М.: Наука, 1968.
69. *Малевский А. Ю., Лапутина И. П., Дистлер В. В.* Поведение платиновых металлов при кристаллизации пирротина из сульфидного расплава. — Геохимия, 1977, № 10, с. 1534—1542.
70. *Мак-Берни А. Р.* Андезитовый и риолитовый вулканизм складчатых поясов. — В кн.: Земная кора и верхняя мантия. М.: Мир, 1972.

71. *Максимович Э., Максимович С.* Литий, натрий, калий в альпинотипных ультраосновных породах.— В кн.: Распространенность элементов в земной коре. М.: Мир, 1972, с. 139—150.
72. *Морковкина В. Ф.* Жадеититы в гипербазитах Полярного Урала.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1960, № 4.
73. *Маракушев А. А.* Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. М.: Наука, 1965.
74. *Маракушев А. А.* Термодинамика метаморфической гидратации минералов. М.: Наука, 1968.
75. *Маракушев А. А.* Теплоемкость, энтропия и химические связи в минералах.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. I. М.: Наука, 1969.
76. *Маракушев А. А.* Метаморфические фации глубинности зон и проблема миграции щелочей в земной коре.— В кн.: Связь поверхностных структур земной коры с глубинными. Киев, 1971, с. 207—217.
77. *Маракушев А. А., Мишкин М. А., Тарарин И. А.* Метаморфизм Тихоокеанского пояса. М.: Наука, 1971.
78. *Маракушев А. А.* Достижения и проблемы петрографии.— Вестн. МГУ, 1977, № 5, с. 67—87.
79. *Маракушев А. А.* Миграционная способность и геохимическая систематика металлов.— Вестн. АН СССР, 1972, № 6.
80. *Маракушев А. А.* Парагенезисы рудных металлов.— Докл. АН СССР, 1974, 215, № 4.
81. *Маракушев А. А.* Диаграммы химических потенциалов щелочей на количественной основе.— В кн.: Проблемы минералогии и петрологии. Л.: Наука, 1972.
82. *Маракушев А. А.* Термодинамические аспекты концентрации и рассеяния металлов в эндогенных процессах.— В кн.: Научные основы геохимических методов поисков месторождений полезных ископаемых. Апатиты, 1972.
83. *Маракушев А. А.* Петрология метаморфических горных пород. М.: Изд-во МГУ, 1973.
84. *Маракушев А. А.* Серпентинизация гарцбургитов.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 7, с. 5—20.
85. *Маракушев А. А.* Термодинамическая основа образования парагенезисов химических элементов.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. V. М.: Наука, с. 121—194.
86. *Маракушев А. А.* Физико-химические условия генерации рудоносных флюидов и проблема источников рудного вещества.— В кн.: Источники рудного вещества эндогенных месторождений. М.: Наука, 1976.
87. *Маракушев А. А.* Кислотно-щелочные свойства безводных силикатов и алюмосиликатов.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1976, вып. 5, с. 562—579.
88. *Маракушев А. А.* Геохимический анализ процессов экзогенного и эндогенного сульфидного оруденения.— Геол. рудн. месторожд., 1976, № 6, с. 3—18.
89. *Маракушев А. А.* Метод термодинамического расчета показателей основности горных пород и минералов.— Бюлл. МОИП. Отд. геол., 1976, № 1, с. 5—25.
90. *Маракушев А. А., Перчук Л. Л.* Происхождение и эволюция трансмагматических и метаморфических флюидов.— В кн.: Международный геохимический конгресс, т. I. Метаморфизм и метасоматоз. М., 1972.
91. *Маракушев А. А., Иванов И. П., Римкевич В. С.* Значение ликвации в генезисе магматических горных пород.— Вестн. МГУ. Геол., 1979, № 1.
92. *Маракушев А. А., Фролова Т. И., Яковлева Е. Б., Емельяненко П. Ф.* Магматизм и земная кора.— Вестн. МГУ. Геол., 1977, № 1, с. 5—23.
93. *Маракушев А. А., Яковлева Е. Б.* Генезис кислых лав.— Вестн. МГУ. Геол., 1975, № 1.
94. *Марин Ю. Б.* Эволюция и становление гранитоидных формаций малых и умеренных глубин. Автореф. докт. дисс. Л., 1976.
95. *Масуренков Ю. П., Селягин О. Б.* Роль газовой фазы и легкорастворимых соединений в образовании перидотитовых и пироксенитовых ксенолитов вулкана Авача.— В кн.: Ксенолиты и гомогенные включения. М.: Наука, 1969.
96. *Менделеев Д. И.* Основы химии. М.: Госиздат, 1928.
97. *Моисеенко В. Г., Шека С. А., Фатьянов И. И., Иванов В. С.* Геохимические особенности распределения золота в породах Тихоокеанского пояса. М.: Наука, 1971.
98. *Мюллер В. М.* Гидриды редкоземельных металлов.— В кн.: Гидриды металлов. М.: Атомиздат, 1973, с. 339—385.
99. *Набоко С. И.* Вулканические эксгалляции и продукты их реакции.— Труды/Лаборатория вулканологии АН СССР, 1959, вып. 16.
100. *Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л.* Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971.
101. *Наумов В. Б., Поляков А. И.* Термобарометрическое исследование включений в минералах вулканических пород западной рифтовой зоны Африки.— Геохимия, 1971, № 4.
102. *Некрасов И. Я., Голянин Г. И.* О соотношении золотого и кобальтового оруденения в месторождениях арсенидной формации.— Докл. АН СССР, 1979, 262, № 1.

103. Некрасов И. Я. Ртутное оруденение на Северо-Востоке Якутии.— Сов. геология, 1964, № 1.
104. Нестеренко Г. В. Халькофильные элементы в процессе дифференциации основной магмы.— В кн.: Тезисы докладов Международного геохимического конгресса. Т. 1, М., 1971.
105. Павлов Н. В., Григорьева-Чупрынина И. И. Закономерности формирования хромитовых месторождений. М.: Наука, 1973.
106. Перчук Л. Л. Физико-химическая петрология гранитоидных и щелочных интрузий Центрального Туркестано-Алая. М.: Наука, 1964.
107. Перчук Л. Л. Равновесия породообразующих минералов. М.: Наука, 1970.
108. Перчук Л. Л., Федькин В. В. К проблеме кислотности-основности и химической связи в минералах.— В кн.: Проблемы минералогии и петрологии. Л.: Наука, 1972.
109. Перчук Л. Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М.: Наука, 1973.
110. Салье М. Е., Глебовицкий В. А. Металлогеническая специализация пегматитов. Л.: Наука, 1976.
111. Федоров В. И., Бурмин Ю. А. Формация редкометалльных пегматитов Центрально-Мугоджарской зоны.— В кн.: Геология и металлогения метаморфизма. Свердловск: Изд-во Горного ин-та, 1977.
112. Петров Б. В., Макрыгина В. А. Геохимия регионального метаморфизма и ультраметаморфизма. Новосибирск: Наука, 1975.
113. Царев Д. И. Метамагматические и метасоматические процессы в формировании игнибригов. Новосибирск: Наука, 1979.
114. Петерсилье И. А., Яшина Р. М. Использование газовой составляющей для познания генезиса тивинских щелочных пород.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1970, № 12.
115. Петерсилье И. А., Серенсен Х. Угледородные газы и битумы в горных породах массива Илмсаусак (Гренландия).— В кн.: Геология, петрология и минералогия щелочных пород. М.: Наука, 1971, с. 159—173.
116. Полинг Л. Общая неорганическая химия. М.: Мир, 1976.
117. Шербаков И. Б. Петрография докембрийских пород Центральной части Украинского щита. Киев: Наукова думка, 1975.
118. Шалашинов В. В. Глаукофансодержащие сланцы восточного склона Северного Урала.— В кн.: Геология метаморфических комплексов Урала. Свердловск: Изд-во Горного ин-та, 1975, с. 15—25.
119. Рундквист Д. В., Неженский И. А. Зональность эндогенных рудных месторождений. Л.: Недра, 1975.
120. Рычков В. П. Потенциалы ионизации редкоземельных элементов.— ЖОХ, 1978, XLVIII (CX), вып. 1, с. 14—17.
121. Рябчиков И. Д. Физико-химический анализ условий отделения рудоносных растворов из гранитных магм.— В кн.: Источники рудного вещества эндогенных месторождений. М.: Изд-во АН СССР, 1974, с. 30—33.
122. Скрипниченко В. А. Фосфор как фактор ликвации силикатных расплавов.— Докл. АН СССР, 1979, 239, № 3.
123. Старостин В. И., Кудрявцева Г. П. Магнетитовая лава древнечетвертичного вулкана Лако (Северное Чили).— Геол. рудн. месторожд., 1973, № 3.
124. Смирнов В. И. Проблемы геотектоники и эндогенного рудообразования.— Вестн. МГУ. Геол., 1977, № 5.
125. Смирнов В. И. Геология полезных ископаемых. М.: Недра, 1969.
126. Сугимуря А. Состав первичных магм и сейсмичность Земли в области островных дуг.— В кн.: Окраины континентов и островные дуги. М.: Мир, 1970, с. 263—270.
127. Силантьев С. А. Метаморфические породы подвижных зон Атлантического океана. М., 1978.
128. Соболев В. С., Соболев Н. В. О хrome и хромсодержащих минералах в глубинных ксенолитах кимберлитовых трубок.— Геол. рудн. месторожд. 1967, № 2.
129. Соболев В. С., Костюк В. Н., Базарова Т. Ю., Базаров Л. Ш. Включения расплавов в фенокристаллах нефелиновых базальтов.— Докл. АН СССР, 1967, 173, № 2.
130. Соболев В. С., Соболев В. Н., Добрецов Н. Л. Глубинные ксенолиты и верхняя мантия. Новосибирск: Наука, 1975.
131. Соловьев С. П. Химизм магматических горных пород и некоторые вопросы петрохимии. Л.: Наука, 1970.
132. Термические константы веществ/Справочник под ред. В. Н. Глушко. Вып. I—VIII. М.: ВИНТИ, 1965—1977.
133. Термодинамические и термохимические константы/Отв. ред. К. В. Астахов. М.: Наука, 1970.
134. Трифионов Д. Н. Проблема редких земель. М.: Госатомиздат, 1962.
135. Тарасов А. В., Аллонов В. С. Условия образования ангидрита и гипса в зоне выклинивания сульфидной жилы на месторождении Норильск-1.— В кн.: Петрологические основы формирования медно-никелевых месторождений. Петрозаводск: Изд-во Карельск. фил. АН СССР, 1978, с. 89—91.
136. Ферсман А. Е. Геохимия. Т. III. Л.: Химтеоретиздат, 1937.
137. Фромберг Э. Д. Хайдунский тип порфировых интрузий на Рудном Алтае.— Изв. Высш. учебн. завед. Геология и разведка, 1976, 50, № 6.

138. *Шека С. А.* О явлениях ликвации базальтовых расплавов.— Докл. АН СССР, 1978, 238, № 3.
139. *Царицын Е. П.* Состав хромшпинелидов в различных типах гипербазитов, как индикатор условий их образования.— В кн.: Тезисы докладов III Уральского петрографического совещания. Свердловск, 1974.
140. *Чернышова В. И., Силантьев С. А.* Глаукофановые сланцы желоба Пуэрто-Рико.— Докл. АН СССР, 1977, 237, № 4.
141. *Штейнберг Д. С., Чашухин И. С.* Серпентинизация ультрабазитов. М.: Наука, 1977.
142. *Шека С. А.* Петрология и рудоносность дунит-троктолитовых интрузий Станового хребта. М.: Наука, 1969.
143. *Шукарев С. А.* Неорганическая химия. Т. I. М.: Высшая школа, 1970; т. II, 1974.
144. *Anderson A. T.* The oxygen fugacity of alkaline basalt and related magmas Tristan da Cuna.—Amer. J. Sci., 1968, 266, N 8.
145. *Alekhin Y. V., Zotov A. V., Kolpakova N. N.* Thermodynamic functions of a hydrogen ion in hydrothermal solutions as established from potentiometric measurements.—Sci. géol., Strasbourg, 1977, p. 96—105.
146. *Bennet M. C.* The emplacement of a high-temperature peridotite in the Seiland province of the Norwegian Caledonides.—Geol. Soc., 1974, 130, pt 3, p. 205—226.
147. *Bougault H., Hekinian R.* Rift valley in the Atlantic ocean near 36°50' N: petrology and geochemistry of basaltic rocks.—Earth and Planet. Sci. Lett., 1974, 24.
148. *Challis G. A., Lauder W. R.* The genetic position of «alpine» type ultramafic rocks.—Bull. volcanol., 1966, 29, p. 283—306.
149. *Carmichael J. S. E., Nicholls J.* Iron-titanium oxides and oxygen fugacities in volcanic rocks.—J. Geophys. Res., 1967, 72, N 18, p. 4665—4687.
150. *Darwent B.* Bond dissociation energies in simple molecules.—U. S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand., Washington, NSRDS-NBS, 1970, N 31.
151. *Day M., Selbin J.* Theoretical inorganic chemistry. N. Y., 1962.
152. *Dissanyake C. B., Vincent E. A.* Zinc in rocks and minerals from the Skaergaard intrusion, East Greenland.—Chem. Geol., 1972, 9, N 4.
153. *Duke J. M.* Distribution of the period four transition elements among olivine, calcic clinopyroxene and mafic silicate liquid: experimental results.—J. Petrol., 1976, 17, pt 4.
154. *Ellis A. J.* Chemical equilibrium in magmatic gases.—Amer. J. Sci., 1957, 255, p. 416—431.
155. *Engel C. G., Fisher R. L.* Granitic to ultramafic rocks complexes of the Indian Ocean ridge system (Western Indian Ocean).—Bull. Geol. Soc. Amer., 1975, 86, N 11, p. 1553—1578.
156. *Ewart A., Bryan W. B.* Petrography and geochemistry of the igneous rocks from Eua, Tonga Islands.—Bull. Geol. Soc. Amer., 1972, 83.
157. *Fleit D. S.* Solvent extraction in extractive metallurgy.—Miner. Sci. and Eng., 1970, 2, N 3.
158. *Gelinas L., Trzcienski W. E., Brooks C.* Archean variolites and the hypothesis of quench immiscible liquids reexamined.—Can. J. Earth Sci., 1977, 14, N 12, p. 2945—2959.
159. *Gelinas L., Brooks C., Trzcienski W. E.* Archean variolites—quenched immiscible liquids.—Can. J. Earth Sci., 1976, 13, N 2, p. 210—230.
160. *Giardini A. A., Hurst V. J., Melton S. E., Stormer J. C.* Biotite as a primary inclusion in diamond: its nature and significance.—Amer. Miner., 1974, 59, p. 783—789.
161. *Goldschmidt V. M.* Geochemische Verteilungsgesetze der elemente.—Videnskap. Selskapets Skr., 1922, N 11.
162. *Goldschmidt V. M.* Geochemistry. Oxford: Clarendon Press, 1954.
163. *Gresens R. L.* Staurolite-quartzite bands in kyanite quartzite as Big Rock, Rio Arriba County, New Mexico (a discussion).—Contribs Mineral. and Petrol., 1972, 35, N 3, p. 193—199.
164. *Girod M., Lefevre C.* A propos des «andesites» des Acores.—Contribs Mineral. and Petrol., 1972, 35, p. 159—167.
165. *Heald E. F., Naughton J., Barnes I. L.* The chemistry of volcanic gases. 2. Use of equilibrium calculations in the interpretation of volcanic gas samples.—J. Geophys. Res., 1963, 68, p. 545—557.
166. *Hamilton D. L., Anderson G. M.* Effects of water and oxygen pressures on the crystallization of basaltic magmas.—Basalts, 1967, 1, N 4, p. 445—482.
167. *Kuno H.* Petrology of Hakone volcano and the adjacent areas, Japan.—Bull. Geol. Soc. Amer., 1950, 61, p. 957—1020.
168. *Klein C.* Lunar materials: their mineralogy, petrology and chemistry.—Earth-Sci. Revs., 1972, 8, N 2.
169. *Kushiro J.* Regularities in the shift of liquidus boundaries in silicate systems and their significance in magma genesis.—Geophys. Lab. Annu. Rept. Washington, 1973, 72.
170. *Kushiro J., Kuno H.* Origin of primary basaltic magma and classification of basaltic rocks.—J. Petrol., 1963, 4, N 1.
171. *Lauder W. R.* The geology of Dun Mountain, Nelson, New Zealand.—N. Z. J. Geol. and Geophys., 1965, 8, N 1.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Периодическая система химических элементов переменной валентности	9
Главная периодическая система и положение в ней редкоземельных элементов	26
Первая дополнительная система элементов	51
Вторая дополнительная система элементов	66
Объединенная (комплексная) периодическая система элементов	70
Положение в периодической системе элементов в неэкстремальных степенях окисления	80
Проблема положения изотопов в периодической системе элементов	83
Энергия диссоциации двухатомных газовых молекул	89
Самородное состояние химических элементов и сродство их к кислороду и сере	99
Электросродство химических элементов и основность их окислов	119
Магматизм и рудообразование	144
Петрогенные и рудогенные элементы	144
Главные типы магматических серий	163
Метаморфизм	208
Ранний (предорогенный) метаморфизм	212
Метаморфизм орогенной стадии	219
Метаморфизм и рудообразование	232
Заключение	242
Литература	255

Алексей Александрович Маракушев

ПЕТРОГЕНЕЗИС И РУДООБРАЗОВАНИЕ
(геохимические аспекты)

Утверждено к печати
Институтом экспериментальной минералогии

Редактор С. П. Кориковский
Редактор издательства Т. А. Николаева
Художественный редактор Н. Н. Власик
Технический редактор А. М. Сатарова
Корректор Р. А. Тютина

ИБ № 16072

Сдано в набор 08.01.79
Подписано к печати 11.07.79
Т-13509, Формат 70×108¹/₁₆.
Бумага типографская № 2

Гарнитура литературная
Печать высокая
Усл. печ. л. 24,94. Уч.-изд. л. 23,8
Тираж 1700 экз. Тип. зак. 4439.
Цена 3 р. 70 к.

Издательство «Наука»,
117864 ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная
ул., 90

2-я типография издательства «Наука»,
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

**В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «НАУКА»
ГОТОВЯТСЯ К ИЗДАНИЮ КНИГИ:**

Проблемы физико-химической петрологии. В 2-х т. 1980. Т. I. 20 л. 3 р. 40 к. Т. II. 20 л. 3 р. 40 к.

Первый том сборника содержит статьи советских и иностранных ученых по актуальным вопросам физико-химии процессов метаморфизма и магматизма. Сборник включает работы экспериментального и теоретического плана, освещающие многие конкретные проблемы анализа парагенезисов минералов, распределения компонентов между сосуществующими минералами, фации метаморфизма, взаимодействие магмы с флюидом и др.

Второй том сборника содержит статьи советских и зарубежных ученых экспериментального, теоретического и петрологического типов. Книга включает работы, освещающие многие актуальные вопросы процессов метасоматоза, рудообразования, подвижности компонентов. Значительное внимание уделено состоянию, свойствам флюида и растворов в глубинных процессах.

Сборник предназначен для геологов, геохимиков и петрологов.

Очерки физико-химической петрологии. Вып. IX. 1980. 20 л. 3 р. 40 к.

В очередном IX выпуске приводятся новые данные по экспериментальным исследованиям в области минералогии, геохимии, эндогенного рудообразования, физико-химических свойств магматических расплавов и гидротермальных растворов. Освещаются вопросы теории и эксперимента минеральных равновесий метаморфических комплексов, фазового соответствия в системах с минералами переменного состава.

Сборник представляет интерес для широкого круга специалистов, занимающихся изучением процессов минералообразования и рудогенеза в земной коре.

Эпельбаум М. Б. Силикатные расплавы с летучими компонентами. 1980. 20 л. 3 р. 40 к.

В монографии приводятся результаты экспериментальных и теоретических исследований в области изучения строения и свойств силикатных расплавов с летучими компонентами (модели магм), алюмосиликатных стекол с H_2O , а также в области моделирования эффекта кислотно-основного взаимодействия. Рассматриваются роль флюида как регулятора эвтектических отношений в магме и массообмен между флюидной фазой и магмой.

Книга рассчитана на широкий круг петрологов, геохимиков, экспериментаторов, специалистов, занимающихся изучением силикатных и магматических расплавов.

Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов. 1980. 12 л. 1 р. 80 к.

В сборнике рассматриваются актуальные направления по теории действия и практическому применению новых органических реагентов и хелатных сорбентов в анализе минеральных объектов. Обсуждаются результаты систематических исследований по корреляционным зависимостям в системе структурный параметр молекулы реагента — кислотно-основные свойства функционально-аналитической группы — рН

аналитической реакции — прочность комплекса. Рассмотрены вопросы методологии изучения и применения органических хелатных сорбентов в неорганическом анализе. Описаны методы синтеза сорбентов и методы концентрирования микроколичеств вольфрама, молибдена и др.

Сборник предназначен для широкого круга химиков-аналитиков, исследователей, работающих в области неорганического анализа.

Заказы просим направлять по одному из перечисленных адресов магазина «Книга—почтой» «Академкнига»:

480091 Алма-Ата, 91, ул. Фурманова, 91/97;

370005 Баку, 5, ул. Джапаридзе, 13;

734001 Душанбе, проспект Ленина, 95;

252030 Киев, ул. Пирогова, 4;

443002 Куйбышев, проспект Ленина, 2;

197110 Ленинград, П-110, Петрозаводская ул., 7;

220012 Минск, Ленинский проспект, 72;

117192 Москва, В-192, Мичуринский проспект, 12;

630090 Новосибирск, 90, Академгородок, Морской проспект, 22;

620151 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137;

700187 Ташкент, ул. Дружбы народов, 6;

450059 Уфа, 59, ул. Р. Зорге, 10;

720001 Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42;

310003 Харьков, Уфимский пер., 4/6.

3 р. 70 к.

2991