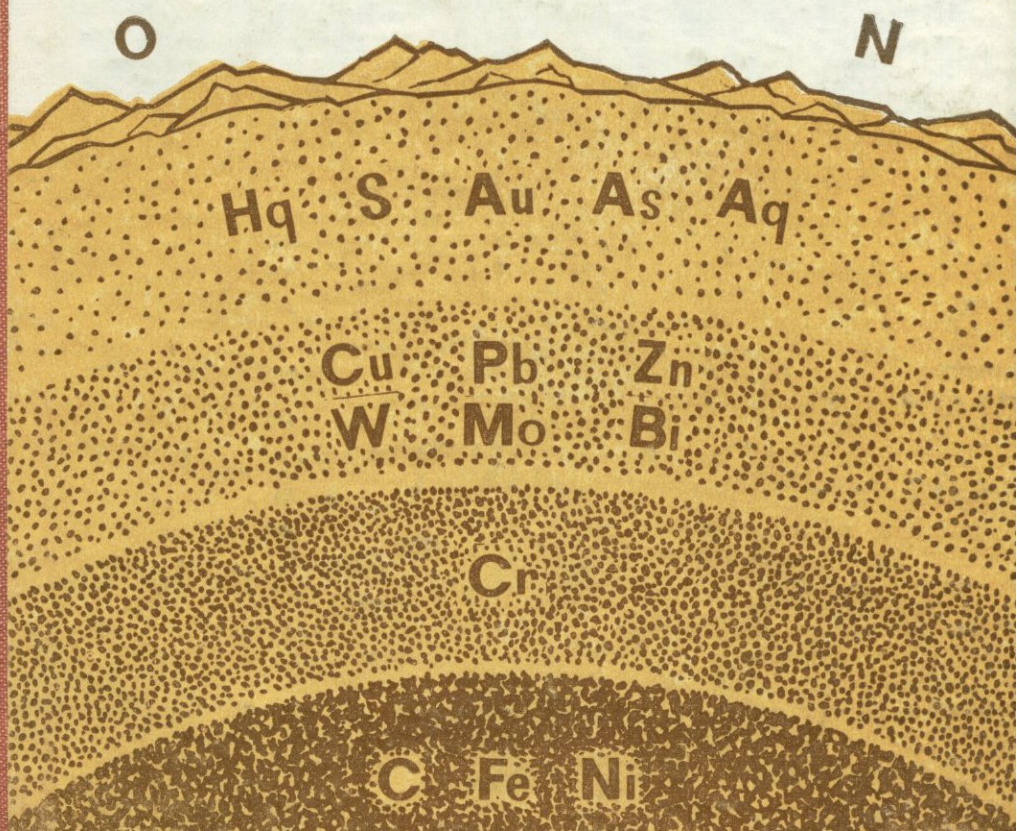


С.Т.БАДАЛОВ

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ
ЦИКЛЫ
ВАЖНЕЙШИХ
РУДООБРАЗУЮЩИХ
ЭЛЕМЕНТОВ



АКАДЕМИЯ НАУК УЗБЕКСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ ИМ. Х. М. АБДУЛЛАЕВА

С. Т. БАДАЛОВ

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ
ВАЖНЕЙШИХ
РУДООБРАЗУЮЩИХ
ЭЛЕМЕНТОВ

5067

ТАШКЕНТ
ИЗДАТЕЛЬСТВО „ФАН“ УЗБЕКСКОЙ ССР
1982



УДК 550.4+550.42+004.12+553.061.13/17

Геохимические циклы важнейших рудообразующих элементов.
Бадалов С. Т. Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1982.

В монографии с позиций системного подхода рассматривается весь комплекс геохимических свойств меди, молибдена, свинца, цинка, золота, серебра, серы и других элементов в процессах, приводящих к их концентрациям. Исследуются причины и условия проявления таких геохимических свойств, как сидерофильность, литофильность, халькофильность, биофильность, нейтральность, галогенофильность, гидрофильность и атмофильность в различных природных системах, так как каждое из них является следствием развития определенных систем.

Для геохимиков, минералогов и геологов, занимающихся изучением рудных месторождений, а также студентов геологической специальности.

Лит. 105 назв., ил. 4, табл. 21.

Ответственный редактор
докт. геол.-мин. наук *Р. А. Мусин*

Рецензенты:
доктора геол.-мин. наук *М. П. Баскаков, С. И. Ибадуллаев*

Б $\frac{20805-1924}{M355(04)-82}$ 42-82 1904020000

© Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1982 г.

ВВЕДЕНИЕ

В данной работе в историческом аспекте рассматриваются геохимические особенности поведения важнейших рудообразующих элементов (на примере 21 элемента — Au, Ag, Cu, Mo, Pb, Zn, Ni, Cr, Fe, Cd, Mn, W, As, Sb, Bi, Re, Hg, S, Se, Te, C) от появления их протоизотопов, стабильных изотопов и изомеров, образования природных концентраций на фоне их всеобщего рассеяния в различном физическом состоянии вещества — твердом, жидком, газообразном, плазменном, органическом, коллоидном и др. Автор уже более 10 лет придерживается представления о том, что любой химический элемент как частица материи может обладать всеми геохимическими свойствами, присущими материи вообще. Однако появление того или иного свойства элемента зависит от тех физико-химических условий, в которых он оказался. От самого химического элемента зависит только степень проявления свойства — от очень слабо выраженного до наиболее характерного или интенсивного. Естественно, что каждое свойство элемента выражается его взаимодействием с другими элементами или компонентами природных систем, т. е. главное в любых системах — это взаимодействие, а не сами тела. Как писали К. Маркс и Ф. Энгельс (Соч., т. 20, стр. 392), «взаимодействие является истинной конечной причиной вещей. Мы не можем пойти дальше познания этого взаимодействия именно потому, что позади него нечего больше познавать... Этим исчерпывается познание. Только исходя из этого универсального взаимодействия мы приходим к действительному научному познанию».

В. И. Ленин писал: «Чтобы действительно знать предмет, надо охватить, изучить все его связи и «опосредования» (Полн. собр. соч., т. 29, стр. 178).

Следует особо отметить, что все научные открытия в физике и химии относятся именно к этой проблеме, так как в каждом случае (либо для необычных природных систем, либо в экстремальных условиях экспериментов) открываются или выявляются новые, ранее неизвестные свойства вещества, состоящего из атомов или молекул.

К таким крупнейшим научным открытиям XX века можно отнести установление у химических элементов всех возможных ва-

лентностей или степеней окисления, изменение степени свойства или самого свойства любого элемента в зависимости от изменившихся условий среды — изменение электрического заряда элементов при переходе из раствора в расплав, появление многих «неземных» свойств у самых обычных химических элементов и др. В последние годы физики установили, что и пустота (или космический вакуум) обладает всеми свойствами, присущими материи (в различных физических полях). В необычных условиях (плазменные — около миллиона и более градусов) даже благородные газы, которые ранее считались нейтральными, стали обладать необычными для них свойствами (соединения с кислородом, хлором, фтором и другими элементами). Эти и многие другие необычные свойства химических элементов открываются, как правило, без научных предсказаний, т. е. случайно, так же, как почти все новые химические элементы, минеральные виды и их разновидности.

Но исходя из наших представлений, все эти открытия столь естественны, что их можно научно предсказать с указанием конкретных физико-химических условий, при которых эти новые свойства проявятся, потому что, если какой-либо элемент не обладает и не может обладать каким-либо необычным для него свойством, то никакие силы не могут заставить его изменить свои обычные свойства на «необычные», или «неземные». И только потому, что в каждом элементе от природы заложены все присущие ему свойства, их можно вызвать в соответствующих условиях.

В известных автору монографиях, справочниках и учебниках по геохимии данная проблема почти не затрагивается, так как считается, что каждый химический элемент обладает только одним важнейшим геохимическим свойством, благодаря чему он и относится к соответствующей группе или классу элементов. Этим утверждается, что все остальные геохимические свойства данному химическому элементу вовсе не присущи. Фактически же у любого химического элемента нет какого-либо одного главного свойства, а каждое из них для данного элемента является главным в конкретной природной системе. Геохимические свойства элементов рассматриваются в естественноисторической последовательности их появления в земных условиях, т. е. от сидерофильных к литофильным, халькофильным, биофильным, нейтральным, гаалогенофильным, гидрофильным и атмофильным, что отвечает переходу от условий, характерных для центральных частей Земли, через все твердые сферы к гидросфере и, наконец, атмосфере. Все эти геосферы взаимосвязаны и взаимообусловлены, что и предопределило современное зональное (только в количественном отношении) распределение в них химических элементов.

Отдельные разделы данной монографии, которые ранее были частично опубликованы, сейчас полностью переработаны с учетом новейших материалов.

Глава I. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ИХ ИЗОТОПЫ, ИЗОМЕРЫ И ПРОТОИЗОТОПЫ

Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева была открыта в 1869 г. вне представлений об изотопах (Ферман, 1947), так как в то время они еще не были известны. Однако независимо от этого, всеобщий закон периодичности в образовании и существовании химических элементов сохраняется, хотя к настоящему времени установлено более 400 стабильных изотопов (почти у 60 химических элементов)¹.

Из современных представлений о причинах появления химических элементов вытекает, что все они возникли (со всеми их изотопами) в результате Большого взрыва (Турсунов, 1977). Следует полагать, что во время этого процесса у каждого химического элемента образовался его изначальный, важнейший изотоп, т. е. протонизотоп, тогда как все остальные его изотопы и изомеры стали создаваться позже в результате многих причин. В связи с этим протонизотоп каждого химического элемента в наибольшей степени характеризует сам элемент, а важнейшей физической константой следует считать его массовое число, а не атомный вес, являющийся средневзвешенной величиной всех его изотопов. По этой причине в таблице Менделеева отсутствует строгая закономерность в последовательном изменении величины атомных весов элементов, что обусловлено разными причинами образования каждого изотопа и необычными в связи с этим их количественными соотношениями как в целом для Земли, так и для ее локальных участков (особенно в условиях их концентраций).

Гениальное предвидение Д. И. Менделеевым наличия многих неизвестных в то время химических элементов основывается на его общепризнанных представлениях о единстве и взаимосвязанности всех существующих элементов. Только при системном подходе к проблеме в целом оказалось возможным научно обосновать существование ряда элементов, столь естественных в системе. Как писал Д. И. Менделеев (1869—1871), в основу периодической сис-

¹ В данной работе не рассматриваются проблемы превращений элементов, по которым имеются публикации (Боганик, 1951, 1953; Баскаков, 1954 и др.).

темы элементов легли следующие «четыре стороны дела»: 1) изоморфизм, 2) объемы соединений, 3) состав солеобразующих окислов и 4) отношение в весе атомов элементов, т. е. главным явилась химическая близость или сродство элементов, выраженные в наибольшей степени в их изоморфизме. По этой причине независимо от наличия или отсутствия у химических элементов их изотопов, количественной распространенности (или атомного веса) элементы располагаются в системе по их порядковым номерам, установленным с помощью рентгеновских спектров излучения.

Химические элементы имеют от 1 до 10 стабильных изотопов (Войткевич и др., 1970), которые по одному или нескольким физическим или химическим свойствам отличаются друг от друга. В последние годы у некоторых изотопов выявлены изомеры, отличающиеся от аналогичного радиоактивного изотопа только стабильностью, что может резко отразиться на определении абсолютного возраста пород, руд и минералов. Фактически каждый изотоп и его изомер как по причине образования, так и по некоторым свойствам следует считать самостоятельным элементом. Несомненно также, что в связи с этим будущее геохимии как науки — это геохимия каждого изотопа, нередко обладающего уникальными свойствами.

Следует полагать, что из всех изотопов каждого химического элемента (кроме моноизотопов) только один в наибольшей степени отражает суть данного элемента, т. е. обладает максимальной химической и геохимической значимостью. Этот изотоп, названный нами ранее протоизотопом (Бадалов, 1973), является значительным, с которого начинается возникновение и определяется существование самого химического элемента. В отличие от протоизотопов остальные изотопы возникают позже и являются продуктами превращений изотопов других элементов. Выявление протоизотопов у всех стабильных элементов привело к весьма интересным закономерностям. Оказалось, что протоизотопы энергетически наиболее устойчивы, хотя в настоящее время слабо представлены, а некоторые еще даже не обнаружены. Основной принцип установления протоизотопа — наличие 22 моноизотопов (элементы с одним единственным изотопом), равномерно распределенных по всей таблице Д. М. Менделеева (от легких до наиболее тяжелых). Оказалось, что линия, соединяющая моноизотопы, проходит через протоизотопы элементов, находящихся между ними. Чаще всего протоизотоп по массовому числу является средним между всеми остальными изотопами этого элемента.

Примечательно, что моноизотопы ни в одном случае не располагаются рядом в таблице Менделеева, а чередуются через элемент. Так, моноизотопы — элементы с нечетными порядковыми номерами — 9—11—13—15; 25—27; 39—41—43—45; 53—55; 59—61; 65—67—69. Характерно также, что все они имеют нечетные порядковые номера (исключение Be с № 4). Моноизотопы имеют нечетные величины их массовых чисел (9, 19, 23, 27, 31, 45, 55,

59 и др.). А. С. Уклонский (1955) считал моноизотопы молодыми элементами по отношению к космическому возрасту Земли и главным образом нечетными.

Массовые числа протоизотопов должны служить более объективной основой для установления каких-либо закономерностей в поведении химических элементов, чем их атомные веса, которые представляют собой усредненную средневзвешенную величину массовых чисел всех изотопов каждого элемента. В большинстве случаев атомный вес элемента резко отличается от массового числа его протоизотопа, так как некоторые изотопы образуются в значительных количествах из распространенных радиоактивных изотопов других элементов. Так, 99,6% аргона в атмосфере представлено изотопом Ar^{40} , возникшим за счет изотопа K^{40} . По этой причине атомный вес аргона оказался почти на единицу больше, чем у следующего за ним калия. Истинное же массовое число протоизотопа аргона должно составлять 37, так как у стоящего до него хлора оно равно 35, а у следующего калия — 39. Однако этот протоизотоп аргона так же как протоизотопы еще трех элементов (технеций — 97, лантан — 137, церий — 139) пока не установлен, хотя его наличие вытекает из единой последовательности увеличения массовых чисел протоизотопов стабильных элементов. Отметим, что в последнем авторском варианте Периодической системы Д. И. Менделеев в 1905 г. (1927) привел для аргона атомный вес 38, так как следующий за ним калий имел атомный вес 39,15. Моноизотопы составляют лишь 25% от общего количества стабильных элементов (до № 83 — висмута), а 75% протоизотопов химических элементов выявлено при наличии у них от 2 до 10 изотопов.

На примере первых 19 элементов таблицы Менделеева (от водорода до калия) показана общая закономерность (по прямой линии) изменения массовых чисел протоизотопов (рис. 1). Линия, соединяющая 5 моноизотопов (бериллий, фтор, натрий, алюминий, фосфор), имеющих нечетные величины массовых чисел (9, 19, 23, 27, 31), проходит через нечетные же протоизотопы промежуточных элементов. Между хлором и калием линия проходит через точку с массовым числом 37 (данный изотоп аргона пока не установлен), что и соответствует протоизотопу аргона, так как точка располагается между хлором — 35 и калием — 39.

Характерно, что у таких элементов, как литий, бор, углерод и азот, имеющих по два изотопа (четный и нечетный), протоизотопами являются только нечетные изотопы. У следующих четырех элементов — кислорода, неона, магния и кремния — по три изотопа, из которых один нечетный и тот является протоизотопом. Протоизотопы могут и резко преобладать (лития 7 более 92%, бора 11 около 80%, хлора 35 — 75,5%), и быть представленными в очень малых количествах (углерода 13 — 1,1%, азота 15 — около 0,36%, кислорода 17 — около 0,037%, неона 21 — всего 0,25% и др.).

Аналогичная закономерность отмечается и для последующих элементов — от калия до висмута, но со следующей особенностью: различие между массовыми числами протоизотопов здесь периодически сменяется с 2 на 3 и опять на 2 при сохранении в целом общей направленности в изменении массовых чисел протоизотопов. Приведенный пример весьма нагляден при выявлении критериев существования протоизотопов и показе их геохимической роли в природных процессах.

Из 83 элементов (от водорода до висмута) у 61 протоизотопы имеют нечетные величины массовых чисел, тогда как только у 22 они четные (Бадалов, 1973). Величины массовых чисел про-

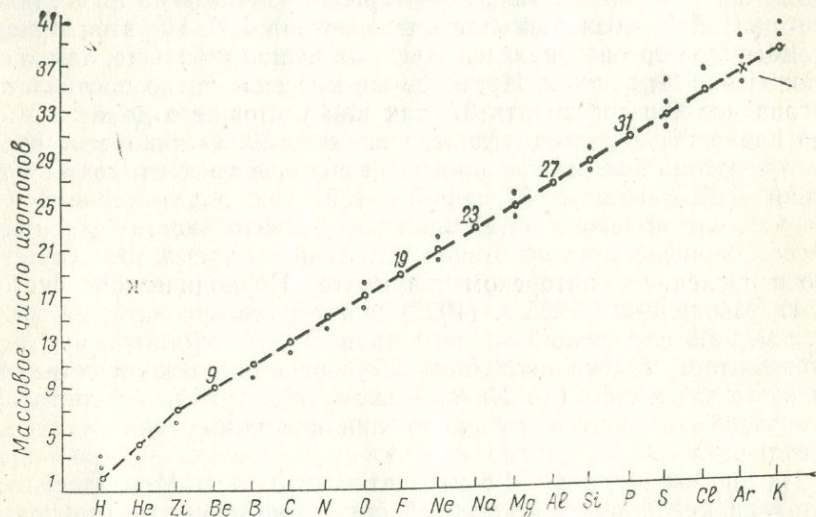


Рис. 1. Распределение протоизотопов легких элементов (от водорода до калия).

тоизотопов отличаются от предыдущих на 2 или 3, ниже приводим особенности этих изменений. Для 38 химических элементов разница составляет 2, тогда как у 44 элементов она равна 3.

Элементы с разницей массовых чисел протоизотопов в 2:

№ 3—19 (всего 16) с массовыми числами	7—39
23—29 (6)	51—63
35—43 (8)	81—97
55—59 (4)	133—141
67—69 (2)	165—169
73—75 (2)	181—185

Элементы с разницей массовых чисел протоизотопов в 3:

№ 1—3 (всего 2) с массовыми числами	1—7
19—23 (4)	39—51
29—35 (6)	63—81
43—55 (12)	97—133
59—67 (8)	141—165
69—73 (4)	169—181
75—83 (8)	185—209

Факт, что из 83 химических элементов со стабильными изотопами (от водорода до висмута) 61 имеют нечетные величины массовых чисел протоизотопов и только 22 — четные, не согласуется с общепринятыми представлениями о большей устойчивости элементов с четными величинами атомных весов. Очевидно, что эта особенность была заложена в самих элементах при их образовании за счет различных сочетаний элементарных частиц. Если принять, что все химические элементы (их изотопы) состоят из одних и тех же элементарных частиц (протоны, нейтроны, электроны), то можно предположить, что между количеством нейтронов и протонов в протоизотопах должна существовать определенная зависимость. По этому признаку можно выделить шесть наиболее устойчивых групп протоизотопов (табл. 1), в которых разница между массовыми числами протоизотопов соседних элементов равна 2 (от водорода до висмута):

1) легкие элементы от № 3 до № 19 (от лития до калия) с постоянной разницей между числом нейтронов и протонов, равной 1. Среди этих элементов 5 являются моноизотопами, а у остальных 12 элементов от 2 до 4 изотопов;

2) элементы от № 23 до № 29 (от ванадия до меди) с постоянной разницей между числом нейтронов и протонов у протоизотопов, равной 5. Среди них два моноизотопа (марганец и кобальт), а остальные имеют от двух до пяти изотопов;

3) элементы от № 35 до № 43 (от брома до технеция) с разницей между числом нейтронов и протонов у протоизотопов, равной 11 (среди них два — моноизотопы);

4) элементы от № 55 до № 59 (от цезия до празеодимия с разницей между числом нейтронов и протонов у протоизотопов, равной 23 (среди них два моноизотопа);

5) элементы от № 67 до № 69 (от гольмия до тулия) с разницей в 31;

6) элементы от № 73 до № 75 (от тантала до рения) с разницей в 35.

Таким образом, из 83 элементов со стабильными изотопами 44 входят в шесть групп, в каждой из которых отмечается постоянная разница между числом нейтронов и протонов — 1, 5, 11, 23, 31, 35. В группы входит 13 моноизотопных элементов (из 22), по которым контролируется разница в каждой из групп.

В таблице 2 приведены соотношения чисел нейтронов и протонов у протоизотопов химических элементов, не имеющих стабильных изотопов (от № 84 до № 126), из которых к настоящему времени известны только отдельные изотопы элементов до № 106.

Для этих элементов, исходя из выявленной единой закономерности изменения соотношений нейтронов и протонов в ядрах, можно предсказать величину массового числа их протоизотопов, т. е. наиболее энергетически устойчивых атомов данного элемента. Оказалось, что установленные изотопы элементов от № 93 до № 104 не отвечают их протоизотопам, которые, следовательно,

Таблица I

**Распределение протонов и нейтронов у протоизотопов
химических элементов**

Порядко- вый номер	Элемент	Массовое число прото- изотопов	Число протонов	Число нейтронов	Разница нейтронно- протоны
1	Водород	1	1		
2	Гелий	4	2	2	
3	Литий	7	3	4	1
4	Бериллий +	9	4	5	1
5	Бор	11	5	6	1
6	Углерод	13	6	7	1
7	Азот	15	7	8	1
8	Кислород	17	8	9	1
9	Фтор +	19	9	10	1
10	Неон	21	10	11	1
11	Натрий +	23	11	12	1 (17)
12	Магний	25	12	13	1
13	Алюминий +	27	13	14	1
14	Кремний	29	14	15	1
15	Фосфор +	31	15	16	1
16	Сера	33	16	17	1
17	Хлор	35	17	18	1
18	Аргон	37	18	19	1
19	Калий	39	19	20	1
20	Кальций	42	20	22	2
21	Скандий +	45	21	24	3
22	Титан	48	22	26	4
23	Ванадий	51	23	28	5
24	Хром	53	24	29	5
25	Марганец +	55	25	30	5
26	Железо	57	26	31	5 (7)
27	Кобальт +	59	27	32	5
28	Никель	61	28	33	5
29	Медь	63	29	34	5
30	Цинк	66	30	36	6
31	Галлий	69	31	38	7
32	Германий	72	32	40	8
33	Мышьяк +	75	33	42	9
34	Селен	78	34	44	10
35	Бром	81	35	46	11
36	Криптон	83	36	47	11
37	Рубидий	85	37	48	11
38	Стронций	87	38	49	11
39	Иттрий +	89	39	50	11 (9)
40	Цирконий	91	40	51	11
41	Ниобий +	93	41	52	11
42	Молибден	95	42	53	11
43	Технеций	97	43	54	11
44	Рутений	100	44	56	12
45	Родий +	103	45	58	13
46	Палладий	106	46	60	14
47	Серебро	109	47	62	15
48	Кадмий	112	48	64	16

Продолжение таблицы 1

Порядковый номер	Элемент	Массовое число протонизотопов	Число протонов	Число нейтронов	Разница нейтроны-протоны
49	Индий	115	49	66	17
50	Олово	118	50	68	18
51	Сурьма	121	51	70	19
52	Теллур	124	52	72	20
53	Иод +	127	53	74	21
54	Ксенон	130	54	76	22
55	Цезий +	133	55	78	23
56	Барий	135	56	79	23
57	Лантан	137	57	80	23
58	Церий	139	58	81	23 (5)
59	Празеодим +	141	59	82	23
60	Неодим	144	60	84	24
61	Прометий	147	61	86	25
62	Самарий	150	62	88	26
63	Европий	153	63	90	27
64	Гадолиний	156	64	92	28
65	Тербий +	159	65	94	29
66	Диспрозий	162	66	96	30
67	Гольмий +	165	67	98	31
68	Эрбий	167	68	99	31 (3)
69	Тулий +	169	69	100	31
70	Иттербий	172	70	102	32
71	Лютеций	175	71	104	33
72	Гафний	178	72	106	34
73	Тантал	181	73	108	35
74	Вольфрам	183	74	109	35 (3)
75	Рений	185	75	110	35
76	Осмий	188	76	112	36
77	Иридий	191	77	114	37
78	Платина	194	78	116	38
79	Золото +	197	79	118	39
80	Ртуть	200	80	120	40
81	Таллий	203	81	122	41
82	Свинец	206	82	124	42
83	Висмут +	209	83	126	43

Плюсом обозначены элементы моноизотопы.

еще не обнаружены или не получены искусственно. Массовые числа протонизотопов сверхтяжелых элементов также изменяются с разницей по отношению к предыдущим элементам на 2 или 3. Когда эта цифра увеличивается на 2, тогда у группы элементов (обычно по три элемента) разница между числом нейтронов и протонов в ядре является постоянной величиной (от № 89 до № 91; от № 95 до № 97; от № 103 до № 105; от № 109 до № 111; от № 117 до № 119 и от № 123 до № 125). При разнице, равной 3, число нейтронов по отношению к протонам в ядрах протонизотопов увеличивается на 1. Исходя из табл. 2, можно целенаправленно искусственно получать не просто любые изотопы каждого

элемента, а протоизотопы, которые, вероятнее всего, окажутся наиболее устойчивыми.

Таблица 2

Распределение протонов и нейтронов у протоизотопов сверхтяжелых элементов (после № 83)

Порядковый номер	Массовое число протоизотопа	Число протонов	Число нейтронов	Разница нейтроны-протоны	Элемент
84	212	84	128	44	Полоний
85	215	85	130	45	Астат
86	218	86	132	46	Радон
87	221	87	134	47	Франций
88	224	88	136	48	Радий
89	227	89	138	49	Актиний
90	229	90	139	49 (3)	Торий
91	231	91	140	49	Протактиний
92	234	92	142	50	Уран
93	237	93	144	51	Нептуний
94	240	94	146	52	Плутоний
95	243	95	148	53	Америций
96	245	96	149	53 (3)	Кюрий
97	247	97	150	53	Берклий
98	250	98	152	54	Калифорний
99	253	99	154	55	Эйнштейний
100	256	100	156	56	Фермий
101	259	101	158	57	Менделевий
102	262	102	160	58	Нобелий
103	265	103	162	59	Лоуренсий
104	267	104	163	59 (3)	
105	269	105	164	59	
106	272	106	166	60	
107	275	107	168	61	
108	278	108	170	62	
109	281	109	172	63	
110	283	110	173	63 (3)	
111	285	111	174	63	
112	288	112	176	64	
113	291	113	178	65	
114	294	114	180	66	
115	297	115	182	67	
116	300	116	184	68	
117	303	117	186	69	
118	305	118	187	69 (3)	
119	307	119	188	69	
120	310	120	190	70	
121	313	121	192	71	
122	316	122	194	72	
123	319	123	196	73	
124	321	124	197	73 (3)	
125	323	125	198	73	
126	326	126	200	74	

Весьма примечательно, что у остальных протоизотопов 37 химических элементов, входящих также в шесть групп (от 19 до 23,

от 29 до 35, от 43 до 55, от 59 до 67, от 69 до 73 и от 75 до 83), разница между числом нейтронов и протонов закономерно увеличивается на 1, а между собой по массовым числам протоиотопов они различаются только на 3.

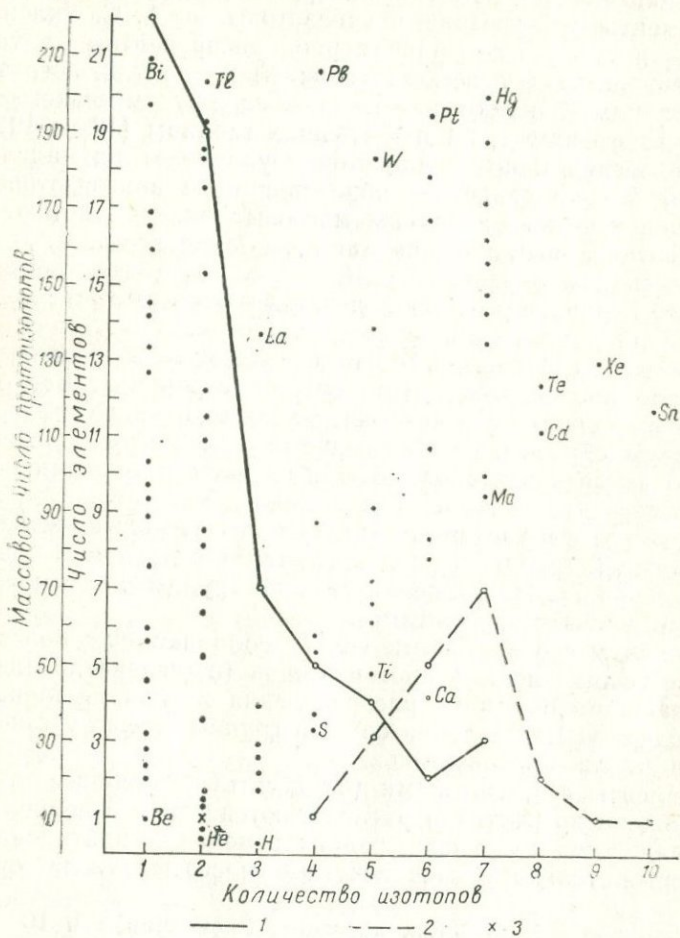


Рис. 2. Распределение протоиотопов в зависимости от количества изотопов у элементов.

1—нечетные протоиотопы, 2—четные, 3—протоиотоп гелия.

Из графика распределения протоиотопов химических элементов в зависимости от величин их массовых чисел (четные или нечетные), а также количества изотопов вытекают следующие закономерности (рис. 2).

1. Элементы с единственным изотопом (моноиотопы, по А. С. Уклонскому, 1959) представлены протоиотопами, имеющими нечетные величины массовых чисел, хотя распределены они

в таблице Д. И. Менделеева сравнительно равномерно — от легких (№ 4 бериллий) до самых тяжелых (№ 83 висмут). Однако эти элементы наиболее распространены в I, III, V, VII вертикальных группах, тогда как во II, IV и VI группах их практически нет. Особенно много их в III группе (8 из 22).

2. Элементов с 2 изотопами (диизотопы, по А. С. Уклонскому, 1959) 20, и они также равномерно распределены в таблице Д. И. Менделеева (от легкого гелия № 2 до тяжелого таллия № 81). Из них 19 имеют нечетную величину массового числа. Особенно много их в I, III и V группах таблицы (12 из 19).

Распределение моно- и диизотопов указывает на наличие определенной закономерности в образовании их протоизотопов, которые, имея нечетные величины массовых чисел, тяготеют к нечетным вертикальным группам таблицы Менделеева.

3. Элементы с 3 изотопами (их всего 7) очень легкие (за исключением лантана), имеют нечетные массовые числа протоизотопов и тяготеют к 2 и 3 периодам таблицы.

4. Элементы с 4 изотопами (их 6) имеют более тяжелые массовые числа протоизотопов (от серы до стронция). Все они, за исключением свинца, с нечетными массовыми числами протоизотопов. Таким образом, из 55 химических элементов, имеющих от одного до четырех изотопов, 53 с нечетными массовыми числами протоизотопов, что наиболее интересно в проблеме протоизотопов.

5. Элементы с 5 изотопами (их 7) более тяжелые, чем элементы предыдущей группы и располагаются в основном в 4 периоде таблицы (4 из 7). Из 7 элементов этой группы 4 — с нечетными массовыми числами протоизотопов.

6. Элементы с 6 изотопами (их 7) обладают еще более тяжелыми массовыми числами протоизотопов (от селена до платины). Особой закономерности их распределения в таблице Менделеева не наблюдается. Из 7 элементов этой группы только у 2 нечетные массовые числа протоизотопов.

7. Элементы с 7 изотопами (их десять) — наиболее тяжелые (от молибдена до руты) и располагаются в 5 и 6 периодах таблицы Менделеева (группы редких земель и платиновая). Из 10 элементов только у трех нечетные массовые числа протоизотопов.

8. Элементы с 8 (теллур, кадмий), 9 (ксенон) и 10 (олово) изотопами имеют четные массовые числа протоизотопов. Все эти элементы располагаются в 5 периоде таблицы и в ее центральной части.

Таким образом, число нечетных по массовым числам протоизотопов с увеличением числа изотопов у химических элементов резко и закономерно уменьшается (от одного до шести изотопов их число падает от 22 до 2). Четные по массовым числам протоизотопы начинаются с наличия у элементов не менее четырех изотопов, и затем их число резко увеличивается до группы элементов с 7 изотопами и далее вновь уменьшается до элементов

с 8, 9 и 10 изотопами. Характер кривых распространенности нечетных и четных величин массовых чисел протоизотопов весьма характерен для образования химических элементов. Если у элементов с 1, 2 и 3 изотопами почти все протоизотопы нечетные, а с 4 и 5 они преобладают над четными, то, начиная с элементов с 6 и более изотопами, четные сначала преобладают над нечетными, а затем сменяются только четными, т. е., чем больше изотопов у химических элементов, тем больше среди них с четными протоизотопами. Отметим, что из 17 элементов с 6 и 7 изотопами, т. е. из 112 изотопов, четные составляют 84 и только 28 являются нечетными. При этом у 12 из 17 элементов протоизотопы имеют четные величины массовых чисел.

Образование химических элементов (изотопов) по единому закону сочетаний элементарных частиц должно было, естественно, привести к строго определенной последовательности изменения атомных весов элементов, которые слагаются из средневзвешенного усреднения массовых чисел всех его изотопов.

Вся суть проблемы протоизотопов заключается в том, что только они определяют основные свойства того или иного элемента, так как являются изначальными для него, тогда как все другие изотопы возникают по другим причинам (β -превращений, α -захвата, распада и др.) и поэтому, не имея прямого отношения к данному элементу, они, как правило, обладают разным количеством нейтронов (у олова 10 изотопов с 50 протонами и с массовыми числами от 112 до 124, тогда как протоизотопом является 118). В некоторых случаях при возникновении изотопов по различным причинам образуются не различные изотопы одного элемента, а один и тот же. Такие изотопы или изомеры (Селинов, 1962, 1970), естественно, обладают некоторыми необычными свойствами.

Следует полагать, что в принципе каждый изотоп любого элемента, имеющий несколько или много причин или источников образования, должен иметь свои изомеры, т. е. это не частный случай, а, вероятнее всего, — общее явление для всех химических элементов.

Например, при определении абсолютного возраста пород и минералов используют метод полураспада одного из изотопов химических элементов (калия, урана, рубидия, рения и др.), считая, что данный изотоп не имеет изомеров и первоначально находился в своей естественной распространенности. Наличие же изомеров и изотопных сдвигов резко нарушает возможности метода, так как изомеры этих радиоактивных изотопов, как правило, стабильны. Установление же количества стабильных изомеров — одна из сложнейших проблем, потому что они почти ничем не отличаются от изотопа-близнеца, кроме одного свойства — стабильности.

Помимо того, что содержание стабильного изомера отражается на определении абсолютного возраста пород и минералов по

его радиоактивному изотопу, следует учитывать возраст минералов. Так, если калиевый минерал возник из более древних пород, то в нем будет нарушенное соотношение изотопов, особенно K^{40} , так как за длительное время он частично перешел в Ar^{40} .

В качестве примеров образования одного и того же изотопа (изомеров) приведем изобары Ar^{40} и Ca^{40} , которые могут возникать различными путями (Селинов, 1970):

Ar^{40} за счет более легких изотопов Cl^{36} и Cl^{39} и более тяжелых Ar^{41} , Ar^{42} , K^{42} , K^{43} , Ca^{43} и из своего изобара K^{40} .

Ca^{40} за счет легких Ar^{37} , K^{37} , K^{38} , Ca^{37} , Ca^{38} и более тяжелых изотопов Ca^{41} , Sc^{41} , Sc^{43} , Ti^{41} , Ti^{43} и своего изобара Sc^{40} .

Таким образом, вполне естественно, что одни и те же изотопы (β -превращение типа $K^{40} \rightarrow Ar^{40}$, распада более тяжелого изотопа типа $Ca^{43} \rightarrow Ar^{40}$ или при K -захвате из более легких изотопов типа $Cl^{39} \rightarrow Ar^{40}$), возникшие по разным причинам, будут обладать различными свойствами. Вероятно, изомеры, возникшие из более тяжелых изотопов других элементов, должны быть менее устойчивы, чем те, которые образуются при процессах K -захвата и β -перехода, когда при сохранении массового числа изменяется только число протонов за счет нейтронов (K -захват, когда $K^{40}_{19} \rightarrow Ar^{40}_{18}$, т. е. образуется стабильный изотоп более легкого элемента и β -переход, когда $Re^{187}_{75} \rightarrow Os^{187}_{76}$, т. е. возникает стабильный изотоп более тяжелого элемента). В связи с тем, что любой химический элемент и его изотоп в принципе могут обладать различными геохимическими свойствами, а их проявление зависит не от самого элемента, а от конкретной природной физико-химической системы, следует полагать, что при изучении геохимических проблем изотопии элементов наиболее важной является причинность их возникновения и наличие необычных природных систем. Естественно также, что в ближайшем будущем главными вопросами геохимии как науки станут предсказание моноизотопных концентраций отдельных элементов (Os^{187} и др.), причинность возникновения изотопов и их изомеров, разработка научно обоснованных методов интерпретации различных данных по изотопии (определение абсолютного возраста, вопросы источника вещества при процессах концентрации и др.), составление единой геохимической системы изотопов и их изомеров с предсказанием новых, выявление геохимической значимости каждого изотопа в различных природных условиях и другие. Огромная геохимическая роль изотопов в геологии несомненна (Ранкама, 1956).

В работах по изотопам существуют понятия об изобарах, изотонах (Ранкама, 1956) и их использовании в геолого-геохимических целях (Уклонский, 1958—1960). Следует подчеркнуть, что просто совпадение атомных весов изотопов разных элементов (изобары) или равное количество нейтронов (изотоны) еще не может свидетельствовать об их генетическом родстве. Только в

тех случаях, когда нестабильный изотоп одного элемента переходит в изотоп другого, но с тем же массовым числом (α -захват, β -переход), т. е. его изобар, а последний присутствует в виде единственного изотопа или устанавливается его изотопный сдвиг, можно говорить об их генетическом единстве и парагенезис этих элементов является естественным. Примеров подобных парагенезисов изобар много: аргон-40 — калий-40, рений-187 — осмий-187, рубидий-87 — стронций-87 и др. В этих случаях вновь возникающий изобар — или единственный, или с изотопным сдвигом в сторону его увеличения в данном объекте.

Из изобарических парагенезисов приведем наиболее характерные, тогда как все остальные пока не находят генетического объяснения (в скобках — распространенность, %):

K^{40} (0,018) — Ar^{40} (99,6) — Ca^{40} (96,97); Ca^{46} (0,0033) — Ti^{46} (7,93); Ca^{48} (0,185) — Ti^{48} (73,94); Ti^{50} (5,34) — V^{50} (0,24) — Cr^{50} (4,31); Cr^{54} (2,38) — Fe^{54} (5,82); Fe^{58} (0,33) — Ni^{58} (67,88); Rb^{87} (27,85) — Sr^{87} (7,02); In^{115} (95,72) — Sn^{115} (0,35); Te^{130} (34,48) — Xe^{130} (4,08); Re^{187} (62,93) — Os^{187} (1,64); Pt^{190} (0,012) — Os^{190} (26,4); Pt^{198} (7,21) — Hg^{198} (10,02).

В этих рядах отмечается значительное генетическое сродство (превращение одних изотопов в другие), что отразилось и на их генетической близости по свойствам в конкретных условиях.

Вопрос об изотоническом парагенезисе значительно сложнее, так как просто совместное нахождение в породе или руде нескольких элементов, имеющих изотопы с одинаковым числом нейтронов, еще не указывает на их геохимическую связь, потому что для этого необходимо выявить так же, как и в случае изобар, изотопные сдвиги у изотопов, т. е. нахождение их в большем количестве, чем естественная распространенность в природе.

Разберем следующие изотонические парагенезисы элементов (в скобках — распространенность, %).

По 42 нейтрона: G^{74} (36,54) — As^{75} (100,0) — Se^{76} (9,02) — Kr^{78} (0,354).

По 50 нейтронов: Kr^{86} (17,37) — Rb^{87} (27,85) — Sr^{88} (82,56) — V^{89} (100,0) — Zr^{90} (51,46).

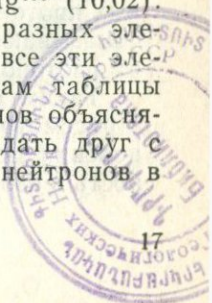
По 60 нейтронов: Ru^{104} (18,58) — Pd^{106} (27,33) — Ag^{107} (51,35) — Cd^{108} (0,875).

По 62 нейтрона: Pd^{108} (26,71) — Ag^{109} (48,65) — Cd^{110} (12,39) — Sn^{112} (0,96).

По 116 нейтронов: Os^{192} (41,0) — Ir^{193} (62,7) — Pt^{194} (32,09) — Hg^{196} (0,146).

По 118 нейтронов: Pt^{196} (25,3) — Au^{197} (100,0) — Hg^{198} (10,02).

По шести приведенным парагенезисам изотопов разных элементов с равным количеством нейтронов видно, что все эти элементы являются соседними по горизонтальным рядам таблицы Д. И. Менделеева, а совпадение у них числа нейтронов объясняется множеством изотопов; некоторые могут совпадать друг с другом по атомному весу (изобары) или по числу нейтронов в



5067

них. Для доказательства того, что эти сочетания элементов естественны, т. е. парагенные (совместно возникшие или создавшие концентрации) следует показать, что в каждом конкретном случае существует сдвиг по распространенности (по содержанию в % от общего количества изотопов этого же элемента) данного изотопа.

Все приведенные «парагенезисы» фактически случайны, так как многие из элементов этих сочетаний совместно в концентрациях почти не встречаются. Если же один из элементов резко преобладает, а другие находятся в околочларковых количествах, то это не означает их генетического родства, так как все химические элементы и, следовательно, их изотопы рассеяны повсюду, но находятся в разных количественных соотношениях.

Более характерны совместные концентрации таких элементов, которые не имеют изобарических и изотонических совпадений: свинец — цинк, золото — серебро, ниобий — тантал, цирконий — гафний, сера — селен, селен — теллур, цинк — кадмий, рутений — родий — палладий, и осмий — иридий — платина, ртуть — сурьма, молибден — рений и другие. В этих случаях для объяснения их концентраций в одних и тех же минералах или рудах месторождений не требуется наличие изотонов и изобар, а все зависит только от их геохимических свойств в конкретных природных системах.

Характерно, что элементы, представленные единственным изотопом (золото, мышьяк, иттрий и др.), могут оказаться только в одном парагенезисе (изотоническом и изобарическом), хотя практически и золото, и другие моноизотопы в своих концентрациях чаще и в больших содержаниях находятся с другими элементами, не попадающими в эти парагенезисы.

Кроме этого, каждый из элементов изотонического парагенезиса может встречаться обособленно и иметь тот же изотопный состав с естественной распространенностью всех изотопов, т. е. сочетание элементов в парагенетических рядах по их изотонам — в значительной степени явление случайное и не может объясняться их совместным нахождением и образованием.

Таким образом, общее рассмотрение некоторых проблем геохимии изотопов показывает, что многие особенности их распространения и распределения в природных физико-химических системах обусловлены причинностью их возникновения. Выявленные закономерности значительного преобладания нечетных величин массовых чисел у протоизотопов (у 62 из 83), предсказание новых протоизотопов у известных элементов (Ag^{37} , Tc^{97} , La^{137} и Ca^{139}) показывают, что проблемы теоретической геохимии элементов и их изотопов имеют большое значение в геологической науке.

Таким образом, геохимию любого элемента следует начинать с рассмотрения его протоизотопа, затем выявить причины возникновения остальных его изотопов, установить их распространенность и изотопные сдвиги.

Глава II. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРИЧИНЫ СОВРЕМЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СФЕРАХ ЗЕМЛИ

А. Е. Ферсман в 1939 г. (1959) писал: «Настоящая геохимия отдельных элементов будет построена только тогда, когда можно будет нарисовать картину их перемещения, концентрации и рассеивания не как сумму эмпирически нанизанных фактов, а как необходимый и обязательный результат тех физических и химических свойств атомов и ионов, которые определяют всю их природу и все их поведение в земной коре».

Действительно, «новое в науке не выводится из предыдущих знаний методами формальной логики» (Лук, 1978), необходим принципиально новый подход к решению той или иной проблемы.

Установленные количественные распределения химических элементов в земной коре и во всех ее сферах (кларки) научно обоснованной геохимической интерпретации пока не имеют. Для выяснения причинности определенного распределения химических элементов в Земле рассмотрим общие закономерности их поведения в земной коре (табл. 3), а затем коснемся этой проблемы для различных ее геосфер.

В. И. Вернадский (1909, 1934), А. Е. Ферсман, (1955), В. М. Гольдшмидт (1938), В. В. Щербина (1972), А. А. Сауков (1966), В. И. Лебедев (1957) и другие исследователи в своих работах выводят основные закономерности поведения и распределения ведущих химических элементов в земной коре. Следует отметить представления В. И. Вернадского (1967) об особой роли жизни в процессах перемещения химических элементов, о значении биосферы в образовании земной коры и др. По мнению А. Е. Ферсмана (1955), «вещество на первых путях своей дифференциации и распределения группируется по своей потребности в пространстве, по атомным объемам». Он же подчеркивал (1955), что в распределении элементов важное значение имеет их порядковый номер, так как около $7/10$ числа всех элементов, а по весу более 86%, относится к типу 4q.

По аналогии с величиной ионной плотности, соответствующей отношению атомного веса к объему элемента в определенной валентности, мы получили величины земной плотности для каждо-

го элемента — отношение его веса в земной коре к занимаемому им объему (Бадалов, 1965). Эта величина так же, как величина ионной плотности, является определенной константой элемента,

Таблица 3

Распределение химических элементов в породах земной коры и Луны

Элемент	Земная кора					Поверхность Луны, %
	весовое кол-во, %	объемное кол-во, %	земная плотность, вес/объем, D_i	ионная плотность, d_i	отношение плотностей, D_i/d_i	
O ²⁻	47,00	92,247	0,509	1,66	0,307	41,22
Si ⁴⁺	29,50	0,838	35,20	114,45	0,307	19,13
Al ³⁺	8,05	0,796	10,11	34,84	0,290	5,88
Na ¹⁺	2,50	1,332	1,88	5,85	0,321	0,37
K ¹⁺	2,50	1,952	1,28	3,98	0,322	0,12
Fe ²⁺	3,00	0,430	6,98	26,04	0,268	14,00
Mg ²⁺	1,87	0,485	3,85	14,40	0,268	4,70
Mn ²⁺	0,10	0,022	4,54	17,49	0,260	0,26
P ⁵⁺	0,093	0,002	46,50	172,80	0,269	
Ca ²⁺	2,60	1,411	1,84	8,54	0,216	7,29
Fe ³⁺	1,65	0,044	37,50	44,50	0,842	
Ti ⁴⁺	0,36	0,131	2,75	43,66	0,063	5,69
Ti ³⁺	0,09	0,042	2,14	35,00	0,061	
S ²⁻	0,033	0,060	0,55	1,28	0,430	
S ⁶⁺	0,014	0,000115	121,74	315,50	0,386	
Cr ³⁺	0,0083	0,001	8,30	47,40	0,175	0,38
Ni ²⁺	0,0058	0,001	5,80	34,60	0,167	0,02
Co ²⁺	0,0023	0,0002	11,50	29,65	0,388	0,0012
Y ³⁺	0,0029	0,00055	5,27	23,40	0,225	0,0204
Zr ⁴⁺	0,0020	0,00132	1,52	39,60	0,038	0,08
F ¹⁻	0,066	0,040	1,65	1,94	0,850	
Cl ¹⁻	0,017	0,037	0,46	1,43	0,321	
Итого	99,49	100,0				
Автор	Виноградов, 1962	Бадалов,	1965	Щербаков, 1967	Бадалов, 1965	Виноградов, 1970

характеризующей многие геохимические особенности его поведения в условиях земной коры. Она почти не зависит от изменений кларковых содержаний элементов, так как соответственно изменяются и их объемные количества.

Мы показали (табл. 3) нахождение каждого элемента в земной коре в преобладающей валентности. Для некоторых элементов переменной валентности (железо, сера, титан) привели их примерное количественное распределение в условиях земной коры, т. е. не вообще кларк элемента, а более конкретный с учетом главнейших его форм нахождения. Возможно, следовало бы учесть для некоторых элементов, особенно алюминия, его нахождение в кристаллических структурах как в четверной (алюмосиликаты), так и в шестерной (слоистые силикаты) координациях, что, несомненно, отразилось бы на величинах их земных плотностей. Так, учтено, что около 70% серы представлено в форме S^{2-} (в основном сульфиды) и только 30% — в виде S^{6+} (сульфаты), 65% железа в форме Fe^{2+} и 35% — Fe^{3+} , 80% титана в форме Ti^{4+} и 20% — Ti^{3+} . Для сравнения отметим, что на поверхности Луны все железо представлено в закисной форме (Fe^{2+}) и только часть его — в виде атомарного, а титан весь находится в форме Ti^{3+} , а не Ti^{4+} , что является важнейшей геохимической особенностью Луны.

Примечательно, что величины земной плотности для важнейших анионов — O^{2-} и S^{2-} — составляют соответственно 0,51 и 0,55, т. е. их объемные кларки в земной коре почти в два раза превышают весовые. Для других анионов — фтора и хлора — эта величина колеблется в пределах 0,46—1,65. Исходя из этого, можно считать, что в условиях земной коры собственным эффективным объемом обладают только O^{2-} (более 92%) и в незначительной степени S^{2-} (в сульфидах, составляющих не более 0,06% объема земной коры). Для выявления связи между величинами ионной и земной плотности для каждого элемента в земной коре получены их отношения (земной плотности к ионной — Di/di), которые характеризуют меру разуплотнения элементов в условиях их нахождения в кристаллических структурах минералов.

Из полученных отношений Di/di можно сделать следующие выводы.

1. Величины ионной и земной плотности для каждого элемента взаимосвязаны. Для пяти важнейших элементов земной коры (O, Si, Al, Na и K), составляющих более 97% объема и около 90% веса, величина отношения Di/di равна от 0,290 до 0,322; для кислорода — 0,307. Эти пять элементов в земной коре находятся, как правило, совместно в виде полевых шпатов и кварца, составляющих около 75% от веса земной коры (Ферсман, 1955). Следует полагать, что решающим фактором подобного количественного распределения служит резко преобладающее количество кислорода в земной коре (более 92% по объему и 47% по весу). Фактически земная кора представлена кристаллическими структурами с плотнейшей упаковкой O^{2-} .

Небольшое отличие этой величины у алюминия (0,290) объясняется тем, что часть его находится не в четверной координации, а в шестерной. Если учитывать только тот алюминий, кото-

рый находится в четверной координации в полевых шпатах, то величина отношения плотностей приблизится к кислороду и кремнию. Характерно, что элементы, которые находятся постоянно вместе или играют одинаковую роль в породах ($O^{2-} - Si^{4+}$, $Na^{1+} - K^{1+}$, $Cr^{3+} - Ni^{2+}$, $Fe^{2+} - Mg^{2+}$ и др.), имеют почти одинаковые величины D_i/d_i . В этом отношении не менее интересны следующие четыре элемента — Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} и P^{5+} , у которых эти величины также близки — от 0,260 до 0,269. Отметим, что именно эти элементы наиболее характерны для глубинных условий Земли, т. е. относятся к сидерофильным. Они же составляют основу IX ряда изоморфных рядов В. И. Вернадского (1910).

2. Избыток кислорода в земной коре по сравнению с породами поверхности Луны привел к тому, что и элементы кристаллохимически наиболее тесно связанные с кислородом (Si, Al, Na и K), в земной коре находятся в избытке. Недостаток этих элементов на Луне обусловлен значительно меньшим содержанием кислорода (около 41,2%), что стало причиной образования орто- и метасиликатов.

3. Устанавливается зависимость между величиной отношения D_i/d_i для важнейших элементов земной коры и их количеством в породах Луны. Элементы, у которых отношение плотностей меньше, чем у кислорода и его четырех ближайших спутников в земной коре, являются дефицитными, тогда как на поверхности Луны их значительно больше. Это относится к кальцию, железу (закисному), титану, хрому, никелю, цирконию и иттрию. В то же время элементы с величиной D_i/d_i большей 0,320, в земной коре находятся в избытке или на поверхности Луны еще не обнаружены.

4. Из элементов и компонентов, не обнаруженных на Луне к 1970 г., ожидалось F^{1-} и $(OH)^{1-}$. Элементы переменной валентности (сера, железо, титан и др.) в земной коре могут находиться как совместно, так и обособленно в кристаллических структурах минералов. В условиях Луны отсутствие S^{6+} и F^{3+} естественно, тогда как наличие только Ti^{4+} вызывает сомнение. Следует полагать, что на Луне значительная часть титана находится в трехвалентной форме, о чем свидетельствует наличие Fe^{2+} при отсутствии Fe^{3+} . В условиях приповерхностных частей Луны возможно нахождение S^{2-} , которая при избытке закисного железа должна быть представлена пирротинном.

5. Особый интерес представляет очень высокое содержание на поверхности Луны кальция (7,3% по сравнению с 2,6% в земной коре), что, вероятно, связано с увеличением в земной коре с глубиной содержания кальция, т. е. пород с повышенной основностью, которые аналогичны породам поверхности Луны, где распространены орто- и метасиликатные соединения.

Для серы в том же направлении в условиях образования сульфат-сульфидных месторождений отмечается обратная зональность, представленная парагенными сульфатами и сульфидами,

в которых содержание серы убывает от глубинных частей Земли к поверхности (от пирита до галенита).

Таким образом, приведенный материал свидетельствует о наличии объективных причин существующего распределения наиболее распространенных химических элементов в земной коре; важнейшая из них — геохимическая роль кислорода, который резко преобладает как в весовом, так и в объемном отношении. Этой закономерности в большей степени подчинены элементы, наиболее близкие к кислороду в кристаллических структурах земной коры — Si, Al, Na, K, Mn, Fe²⁺, Mg и P. Характерно, что от величины отношений плотностей D_i/d_i , являющейся определенной константой для каждого элемента, зависит его отношение к кислороду. Чем ближе эта величина к кислородной, тем теснее его связь с кислородом, что и определяет соответствующее распределение элементов в земной коре.

Сама величина отношения D_i/d_i почти не зависит от кларков или объемных количеств и поэтому она объективна.

В общем случае величина D_i/d_i отражает структурную плотность каждого элемента в конкретных минералах земной коры (Евзикова, 1966, 1969). Для элементов, геохимия которых тесно переплетается с поведением кислорода, эта величина изменяется в пределах 0,250—0,330, т. е. эти элементы находятся в земной коре в 3—4 раза более разуплотненном состоянии, чем их ионы. Исходя из этого, следует полагать, что в земной коре только Si, Al, Na, и K в наибольшей степени приспособлены к кислородной среде, тогда как распределение всех остальных элементов в меньшей мере зависит от кислорода.

Перейдем к рассмотрению особенностей распределения химических элементов в различных сферах Земли и метеоритах (табл. 4), которые по составу пород считаются аналогами наиболее глубоких частей Земли (мантии и ее ядра).

Современное распределение химических элементов и их изотопов в различных сферах Земли является следствием разнообразнейших геохимических свойств как у каждого элемента в отдельности, так и у их парагенных комплексов. Причины такого распределения рассматриваются на примере наиболее характерных в этом отношении элементов — кислорода, серы, железа и углерода.

Химические элементы изменяют свои геохимические свойства в естественной последовательности при переходе от одной природной физико-химической системы или геосферы к другой — от центральных частей Земли до атмосферы, что выражается в проявлении сидерофильности, литофильности, халькофильности, биофильности, нейтральности, галогенофильности, гидрофильности и атмосферности.

Если среднее содержание любого химического элемента в земной коре (кларк) принять за 1, то в остальных геосферах количественное распределение элементов будет отражать степень проявления того или иного геохимического свойства, характерно-

го для каждой из этих сфер. В этом отношении литосфера Земли — наиболее универсальная природная физико-химическая система, в которой каждый элемент может проявлять все разнообразие своих свойств. Следует отметить, что само содержание элемента в той или иной сфере еще не говорит о его особой значимости, так как она определяется геохимической ролью данного элемента в конкретной системе.

Важнейшими причинами, обусловившими современное распределение химических элементов в сферах Земли, считались грави-

Таблица 4

Распределение важнейших химических элементов в метеоритах и внешних оболочках Земли, %

Элемент	Метеориты в целом	Земная кора	Гидросфера	Биосфера	Атмосфера	Поверхность Луны
O	31,55	47,00	85,89	62—80	23,33	41,22
Fe	30,70	4,65	0,000001	0,002—0,007		14,00
Si	15,82	29,50	0,00036	0,004—0,009		19,13
Mg	12,17	1,87	0,13	0,03—0,08		4,70
S	2,67	0,047	0,088	0,1—0,65		
Ca	1,52	2,96	0,04	0,04—0,38		7,29
Ni	1,44	0,0058	0,000003			0,02
Al	1,34	8,05	0,0001	0,002—0,00005		5,88
Na	0,599	2,50	1,06	0,2—0,6		0,37
Cr	0,279	0,0083				0,38
Mn	0,246	0,10	0,0000005	0,17—0,29		0,26
K	0,153	2,50	0,038			0,12
Ti	0,14	0,45		до 0,000004		5,69
Co	0,113	0,0023	0,0000001	0,13—0,70		0,0012
P	0,105	0,093	0,00006	0,0000x		
F	0,063	0,065	0,00014	6—20	0,013	
C	0,049	0,023	0,03	0,07—1,0		
Cl	0,069	0,017	1,90	8—10	0,02	
H	0,048	0,15	10,80	1—8	75,53	
N		0,0019			1,28	
Ar						

тационная (центростремительные и центробежные свойства элементов) и кристаллохимическая (изоморфизм, полиморфизм и др.). Комплекс центростремительных элементов характерен для глубинных частей Земли, а центробежных — для ее близповерхностных геосфер. Если в целом для Земли эта закономерность для части элементов подтверждается, то для эндогенных рудообразующих систем часто отмечается обратная зависимость: чем легче элемент, тем глубже он концентрируется, и наоборот, самые тяжелые рудные элементы (свинец, ртуть, уран, золото, таллий и др.) накапливаются, как правило, в приповерхностных условиях.

Следует иметь в виду, что атомные веса тяжелых химических элементов и удельные веса их самородных минералов находятся

между собой в обратной зависимости, т. е. чем тяжелее элемент по атомному весу, тем меньше плотность его минерала. Поэтому самые тяжелые элементы стремятся сконцентрироваться в верхних частях эндогенных рудных месторождений.

Показатель	Золото	Ртуть	Свинец	Висмут
Порядковый номер	79	80	82	83
Атомный вес	197	200,6	207,2	209
Плотность	19,3	13,6	11,37	9,8

При увеличении атомного веса в этом ряду элементов на 12 единиц плотность их самородных минералов уменьшается почти в 2 раза (от 19,3 для золота до 9,8 для висмута).

В составе различных сфер Земли и метеоритах установлены одни и те же элементы, но в разных содержаниях (табл. 4).

Кислород — самый распространенный элемент для всех сфер Земли и даже метеоритов (за исключением атмосферы), хотя относится к наиболее легким. Очевидно, в данном случае дело не в гравитационных свойствах элементов, а в возможности создания в разных физико-химических условиях наиболее устойчивых соединений с другими элементами. Только гидросфера (вода) и биосфера (живые организмы) способны сконцентрировать его в большей степени, чем земная кора. Следует полагать, что для твердой фазы земной коры 47% кислорода является предельным содержанием, так как все существующие здесь химические элементы настолько пересыщены кислородом, что оказалось возможным образование на Земле гидросферы и атмосферы, а также возникновения биосферы. Количество избыточного кислорода в виде атмосферы и гидросферы по сравнению с общими его запасами в Земле крайне незначительно и составляет всего 0,0x%.

Таким образом, кислород независимо от его содержания в геосферах, является главнейшим для каждой из них, цементирующим в качестве аниона-осадителя все остальные химические элементы. При этом формы нахождения кислорода могут быть весьма разнообразны. Наиболее характерные из них в различных сферах: для атмосферы — O_2 , O_3 , O_2^- ; для гидросферы — H_2O ; для литосферы (твердой фазы) — (OH) , (H_3O) , H_2O (лед), H_2O (цеолитная). Между этими формами постоянно происходят взаимосвязанные превращения.

Так, гидроксил (OH) в разных условиях ведет себя по-разному.

В кислой среде — $2(OH)^1 \longrightarrow H_2O + O^{2-} + 2e^-$, т. е. из гидроксила возникают вода (нейтральное соединение), активный ион кислорода и два электрона. При этом ион кислорода является сильнейшим окислителем, а свободные электроны — восстановителем, т. е. одновременно могут происходить как окислительные, так и восстановительные процессы.

В щелочной среде — $2(\text{OH})^{-1} \rightarrow 2\text{H}^{1+} + \text{O}_2 + 2\text{e}^{-}$. Необходимо подчеркнуть, что особой активностью обладает главным образом ионизированный кислород, тогда как его нейтральные молекулы O_2 , H_2O имеют и другие свойства. Даже озон — O_3 пока не распадается на молекулу O_2 и O^{2-} не способен к превращениям. Если в железном ядре Земли и ее верхней мантии кислород связан в основном с железом и лишь частично с кремнием, магнием и кальцием, то в земной коре основная его масса тесно увязана в кремнекислородных тетраэдрах (SiO_4) и лишь частично находится в связи с алюминием, железом, кальцием и магнием. В гидросфере весь кислород соединен только с водородом, что является его особым геохимическим свойством в природных условиях. В биосфере кислород образует органические соединения (при условии его резкого преобладания — до 80% массы) с углеродом, водородом и азотом (остальные элементы, хотя и крайне важны для живых организмов, находятся в очень малых количествах). Во всех этих сферах Земли кислород как элемент постоянно связан с другими элементами и очень редко представлен в свободном виде (газ), что объясняется его огромной активностью.

Только в атмосфере, т. е. в газовом состоянии, кислород представлен нейтральной молекулой O_2 , что предохраняет от процессов окисления (сгорания) все вещества (в том числе биосферу), находящиеся в близповерхностных условиях Земли. Из 23,33% кислорода в атмосфере только очень незначительная часть находится в ионизированной, т. е. активной форме. Ионизированный кислород — очень неустойчивая форма нахождения (она переходит вновь в молекулу O_2 или усваивается биосферой), возникающая в результате некоторых процессов, протекающих в атмосфере (молнии, грозовые явления и др.), а также процессов преобразования в твердом веществе (процессы, проходящие с высвобождением кислорода).

Кислород, необходимый для жизнедеятельности организмов, поступает в них через кровь, в которой функции фиксатора кислорода непосредственно из атмосферы (человек и все наземные животные) выполняет железо, сравнительно легко переходящее из закисного в окисное и обратно. Такие функции способны выполнять также медь, мышьяк и другие элементы с переменной валентностью. Если наземные животные для усвоения кислорода из атмосферы должны иметь в крови (в молекуле гемоглобина) очень малые количества железа (на каждые 10 000 атомов С, О, N, H и S в молекуле приходится всего 4 атома железа), то морские (особенно донные — асцидий и др.), извлекающие растворенный кислород из морской воды, содержат для этого в крови в высоких концентрациях (до 10—15%) ванадий, медь и некоторые другие элементы. Поэтому можно утверждать, что жизнь была бы невозможна без элементов с резко выраженной переменной валентностью.

Сера — второй по геохимической значимости анион-осадитель большинства рудообразующих и редких элементов в природных процессах концентрации вещества. Минеральные соединения многих металлов с серой (сернистые соединения) — практически единственные формы их нахождения, имеющие промышленное значение. Это относится к таким элементам, как цинк, серебро, кадмий, ртуть, свинец, мышьяк, сурьма, висмут, молибден, рений, кобальт, никель и др.

Несмотря на сравнительно легкий атомный вес (всего 32), сера распределена в сферах Земли весьма необычно — в центральных частях ее больше всего (около 2,7%) и представлена она сернистыми соединениями (пирротин и др.). В земной коре ее очень мало — всего 0,047% (почти в 56 раз меньше), здесь 70% ее находится в форме сульфидов и только 30 — в виде сульфатов. В гидросфере же серы вдвое больше, чем в земной коре (0,088%), представлена она в основном сульфатной формой, а в биосфере — еще больше (до 0,65%) и здесь она — один из важнейших компонентов жизни; форма ее нахождения — органические соединения, в атмосфере сера присутствует в газообразной форме в виде кислородных соединений.

Таким образом, сера, так же как и кислород почти равномерно распределена во всех сферах Земли.

Важнейшие формы нахождения серы:



Первые две формы характерны для сернистых соединений, причем в форме $[\text{S}_2]^{2-}$ сера находится в главнейшем сульфидном минерале земной коры — пирите, который составляет около 95% от общего количества сульфидов и в котором сосредоточено почти 70% всей серы, находящейся в земной коре. Следует полагать, что и эта геохимическая особенность серы не случайна и, вероятнее всего, связана с тем, что пирит — единственный сернистый минерал, в котором сера преобладает над железом (соответственно 53,3 и 46,7%) и который может возникать в условиях избытка серы, что характерно для сульфидных месторождений. Примечательно, что в пирите концентрация серы по отношению к его кларку составляет 1140, тогда как для железа она равна всего 10, т. е. концентрация серы в пирите в 114 раз выше, чем железа. Естественно, что пирит по геохимической значимости входящих в него элементов является минералом серы, а не железа. Если в пирите находится не более 0,6% от общего количества железа в земной коре, то серы зафиксировано в нем почти 70%. По А. С. Уклонскому (1940), пирит также относится к минералам серы.

Таким образом, по аналогии с кислородом сера — один из главнейших компонентов всех геосфер и в значительной степени предопределяет поведение остальных химических элементов. Сера в условиях недостатка кислорода является его аналогом и создает наиболее устойчивые сернистые соединения, а в условиях

избытка образует не менее устойчивые сульфатные соединения. Из последних особо отметим ангидрит, отличающийся от всех обычных сульфатов тем, что с повышением температуры его растворимость резко падает, поэтому он более устойчив и возникает в наиболее глубинных условиях и слагает в основном самые нижние и корневые части сульфидных месторождений. Из обычных эндогенных сульфатов чаще всего встречается барит, реже таумасит, целестин. В поверхностных геосферах из сульфатов важнейшими являются гипс, барит и ангидрит.

Железо — один из сравнительно легких и наиболее распространенных металлов в геосферах Земли. Особенно высоки его содержания в метеоритах. Основные формы нахождения — ней-

Таблица 5

Распределение элементов семейства железа в породах земной коры, г/т

Породы	Титан	Ванадий	Хром	Марганец	Железо	Кобальт	Никель
Ультраосновные	300	40	200	1500	98500	200	2000
Основные	9000	200	200	2000	85600	450	160
Средние	8000	100	50	1200	58500	10	55
Кислые	230	40	25	600	27000	5	8
Средние (изверженные)	6100	130	65	810	43400	19	50
Пелитовые	4600	130	90	850	47200	19	68
Песчаные	1500	20	35	50	9800	0,3	2
Карбонатные	400	20	11	1100	3800	0,1	2
Средние (осадочные)	3900	110	78	740	39400	15	56

тральная или атомарная (самородное железо), возникающая при резком дефиците серы и кислорода; сернистая — при недостатке кислорода; кислородные соединения — при нехватке сульфидной серы и, наконец, воднорастворимые (сульфаты, хлориды и др.) и металлоорганические формы. В каждой геосфере железо независимо от количества играет значительную роль во всех процессах.

Железо и элементы его семейства в различных породах проявляют зональное распределение в земной коре (табл. 5). Они нередко образуют обособленные концентрации, а в некоторых эндогенных и экзогенных месторождениях резко преобладают. Если железо вместе с титаном и марганцем в изверженных породах находятся в темноцветных силикатных минералах, то в процессе изменения этих пород и образования месторождений железо может сохраниться в силикатной форме, создать окислы (магнетит, гематит), а при наличии в растворах серы — различные сернистые соединения.

Весьма характерно распределение элементов семейства железа в изверженных породах (табл. 5). В распределении этих элементов от ультраосновных пород к основным и далее к кислым

отмечается необычная геохимическая аномалия. Если в нормальном ряду изверженных пород (от основных и средних к кислым) содержания всех элементов семейства железа уменьшаются постепенно, плавно (от 9300 до 230 г/т для титана, от 2000 до 600 для марганца, от 85600 до 27000 для железа, от 450 до 5 г/т для кобальта и др.), то ультраосновные породы в этом отношении очень резко отличаются от основных. В них содержания этих элементов резко повышены (например, для никеля 2000 г/т по сравнению со 160, для хрома 2000 г/т по сравнению с 200) или, наоборот, очень понижены (для титана — 300 и 9000 г/т, для ванадия — соответственно 40 и 200 г/т, для кобальта — 200 и 450 г/т).

Столь резкие различия с геохимической точки зрения могут объясняться различными источниками их образования, т. е. если ультраосновные породы отражают глубинные геосферы Земли, то породы от основных до кислых генетически связаны с образованием земной коры и с процессами преобразований в ней. Из всего семейства только железо ведет себя сравнительно независимо, т. е. его содержания закономерно уменьшаются от ультраосновных (98500 г/т) пород к основным (85600 г/т), средним (58500 г/т) и, наконец, кислым (27000 г/т). Следует отметить, что средние содержания всех элементов семейства железа очень близки в осадочных породах глинистого (пелитового) состава, а в песчаных и особенно карбонатных их количества резко различаются. Из этого следует, что глинистые породы в процессе образования как бы усредняют состав всех изверженных пород в естественных их соотношениях в земной коре. При этом ни один элемент семейства железа не имеет благоприятных условий для образования обособленных концентраций. По сравнению с пелитовыми породами в песчаных и карбонатных резко снижаются содержания почти всех элементов семейства железа. Исключение составляет марганец, который в наивысших количествах (1100 г/т) находится только в карбонатах, что обусловлено его изоморфным вхождением вместо магния в доломитовые породы.

Углерод — один из интереснейших элементов Земли, который, кроме биосферы, нигде не образует высоких концентраций (от метеоритов до атмосферы его содержание колеблется в пределах 0,013—0,049%, т. е. в сотых долях процента). Только в биосфере он составляет основу всей жизни, хотя его содержание в живых организмах изменяется от 6 до 20%. Из геохимических особенностей углерода следует отметить разнообразные формы его нахождения в различных природных условиях: в метеоритах — это карбидные соединения, в земной коре — в основном карбонаты, в гидросфере — гидрокарбонатная форма и в виде углекислого газа (из атмосферы) и, наконец, в биосфере — органические соединения с кислородом, азотом и водородом, т. е. его распределение также не зависит от атомного веса элемента.

Не менее интересны геохимические особенности поведения и других химических элементов. Отметим, что сравнительно мало изучены азот, водород, хлор, благородные газы и некоторые другие. Изучение некоторых особенностей в поведении этих и других элементов позволяет по-иному подходить к решению очень важных геохимических проблем. Например, рассмотрение роли атмосферного азота в его геохимии экзогенных процессов показало (Бадалов, 1964), что ежегодно на каждый гектар земли с осадками, содержащими азот в форме азотной кислоты и аммиака (возникают как следствие грозových явлений), выпадает от 5 до 50 кг связанного азота, который переводит в самые легкодоступные формы серебро, молибден и некоторые другие элементы, создающие концентрации в условиях геохимических барьеров (Перельман, 1979), т. е. при смешении их с хлоридными водами.

В природных системах нет абсолютно инертных элементов или их соединений и поэтому детальное изучение любого из них всегда раскрывает неизвестные ранее черты их поведения в различных естественных условиях.

Таким образом, в результате анализа данной проблемы на примере отдельных химических элементов выявлено, что любой химический элемент содержится во всех сферах Земли, но в различных количествах. Особо отметим и то, что не количество элемента определяет его значение в той или иной геосфере или конкретной природной физико-химической системе, а его геохимическая роль в этих условиях. Некоторые же химические элементы, активно участвуя в различных природных процессах, не оставляют следов своего участия, т. е. служат катализаторами или активаторами. Выявление их участия, особенно в процессах рудообразования, крайне важно, так как наличие или отсутствие этих элементов можно будет использовать в качестве косвенных индикаторов оруденения.

Глава III. НАУЧНЫЕ ПРИНЦИПЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Как писал В. И. Вернадский (1954), «Геохимические факты не были приняты во внимание при построении периодической системы химических элементов. Поэтому геохимическая классификация элементов не может быть заменена их химической классификацией». Это связано с тем, что общие химические свойства элементов в значительной степени отличаются от многих особенностей их в природных физико-химических системах, особенно рудообразующих. Этим объясняется то, что близкие по химическим свойствам элементы нередко образуют обособленные концентрации (натрий и калий, иод и хлор и др.) и, наоборот, элементы, не имеющие черт сходства в природных условиях, образуют совместные концентрации (медь и молибден, золото и вольфрам и др.).

Однако в справочниках по геохимии сказано, что, «поскольку геохимические и химические свойства элементов отчетливо выражаются в таблице Д. И. Менделеева, таблица явилась основой для большинства предложенных классификацией элементов» (Войткевич и др., 1977). По аналогии с таблицей Д. И. Менделеева, в которой каждому элементу отводится строго определенная клетка (место с конкретным порядковым номером) с соответствующими ей химическими свойствами, при составлении геохимических классификаций почти все исследователи включали каждый химический элемент в определенную группу или класс, исходя из его геохимических свойств. Для каждого элемента определялось важнейшее геохимическое свойство, которое выбиралось по различным принципам и критериям и поэтому один и тот же химический элемент в разных геохимических классификациях оказывался в разных классах и группах. Каждый исследователь учитывал все существующие геохимические классификации, но несмотря на это, по своему субъективному мнению относил химические элементы по их свойствам к другим классам. Кроме того, в существующих геохимических классификациях не оговаривается, для каких конкретных условий характерно это важнейшее геохимическое свойство — для условий концентраций

или рассеяния вещества. Последнее имеет огромное значение, так как один и тот же химический элемент обладает различными геохимическими свойствами в зависимости от того, в каком состоянии он находится или может находиться. Разберем для примера некоторые из наиболее известных геохимических классификаций.

Классификация В. М. Гольдшмидта (1924) основана на распределении химических элементов по оболочкам Земли, возникшем, по его представлениям, в связи с дифференциацией элементов по схеме выплавки металлов из руд (гравитационная). При этом он учитывал атомные объемы элементов, а также строение электронных оболочек атомов. В классификации все элементы разделены на четыре большие группы — атмофильную, литофильную, халькофильную и сидерофильную. Кроме этих основных групп, В. М. Гольдшмидт приводит еще одну, второстепенную группу биофильных элементов, которая в последующих классификациях почти не отражена. Следует особо отметить, что исследования химических элементов в лабораториях В. М. Гольдшмидта в то время были поставлены на высшем в мире научном уровне. В лаборатории производились наиболее точные и чувствительные определения многих рудообразующих и редких элементов в породах, рудах и минералах. Полученный огромный фактический материал обрабатывался и в результате каждый элемент оказывался в одной из четырех выделенных геохимических групп. Исключением оказались восемь элементов биофильной группы, которые уже были распределены в эти четыре группы, так как их участие в биосфере оказалось необычным.

Приведем главнейшие элементы выделенных групп.

Атмофильные — водород, азот и 6 элементов благородных газов (всего 8).

Литофильные — бериллий, кислород, углерод, бор, натрий, магний, алюминий, кремний, хлор, калий и др. (всего 50).

Халькофильные — сера, медь, цинк, мышьяк, селен, серебро, кадмий, сурьма, теллур, золото, ртуть и др. (всего 20).

Сидерофильные — железо, кобальт, никель, молибден, рутений, родий, осмий, иридий, платина, технеций (всего 10).

Биофильные — углерод, водород, кислород, азот, фосфор, сера, хлор, йод (всего 8).

Если не считать 8 биофильных элементов, то в четырех главных группах многие элементы оказались по какому-то из признаков, тогда как по другим они должны были быть в других группах. Так, отнесение золота к группе халькофильных элементов опиралось, вероятнее всего, на тот факт, что при изучении проб в лаборатории золото чаще всего обнаруживалось спектральным методом (с чувствительностью в то время около 10 г/т, т. е. 0,001%) в сульфидных минералах, где обычно и находятся его наивысшие концентрации. Однако это еще не означало, что золото не характерно для сидерофильных условий (метеориты и

железистые породы) или для пород, обогащенных органикой, и т. д. Наиболее типично в этом отношении железо, которое оказалось только в группе сидерофильных элементов, хотя оно в меньшей степени обладает (особенно в концентрациях) литофильными (все месторождения железа — кислородные соединения), халькофильными (пирит и другие сульфиды) и другими свойствами.

Геохимическая классификация В. И. Вернадского (1954) основана на следующих признаках:

- 1) присутствие или отсутствие в истории данного химического элемента химических и радиохимических процессов;
- 2) характер этих процессов — обратимость или необратимость;
- 3) присутствие или отсутствие в истории химических элементов в земной коре их химических соединений или молекул, состоящих из нескольких атомов.

По этим признакам В. И. Вернадский выделил шесть групп элементов.

- I. благородные газы — гелий, неон, аргон, криптон и ксенон (5 элементов).
- II. благородные металлы — рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина, золото (7 элементов).
- III. Циклические элементы — водород, бор, бериллий, углерод, азот, кислород, фтор, натрий, магний и др. (всего 44 элемента).
- IV. Рассеянные элементы — литий, скандий, галлий, бром, рубидий, иттрий, ниобий, индий, йод, цезий, тантал (всего 11 элементов).
- V. Элементы сильно радиоактивные — полоний, радон, радий, актиний, торий, проактиний, уран (всего 7 элементов).
- VI. Элементы редких земель — лантан, церий и др. (всего 15 элементов).

Из анализа групп, в которых каждый элемент встречается всего один раз, видно, что они нередко выделены только по одному из признаков, хотя, если учитывать и другие признаки, то данный элемент мог бы с неменьшим основанием оказаться и в других группах. Отметим также, что выделенные группы не отражают геохимических свойств большинства химических элементов. Так, золото оказалось в группе благородных металлов, хотя в классификации В. М. Гольшмидта оно относилось к халькофильным. В этой классификации особый интерес представляет группа циклических или органогенных элементов, участвующих в круговороте с активным участием биосферы. Это наиболее распространенная группа как по количеству, так и по геохимической значимости элементов. В понятие «циклические элементы» входило их активное участие в круговороте в связи с состоянием динамического равновесия элементов в биосфере, т. е. только малая часть от полного цикла элементов в условиях Земли.

Классификация А. Е. Ферсмана 1933 г. (1959) основана на развернутой таблице Д. И. Менделеева, в которой выделяется три поля элементов, характерных для изверженных пород различного состава и сульфидных месторождений. Выделено четыре класса, в которые входят следующие элементы:

1) сульфидных месторождений — медь, цинк, серебро, кадмий, сера, золото и др. (всего 18);

2) кислых магм — литий, бериллий, молибден, вольфрам, уран, олово, золото и др. (всего 46);

3) средних магм — углерод, хлор, кальций, бром, иод, алюминий, сера и др. (всего 13);

4) ультраосновных магм — магний, титан, ванадий, хром, железо, кобальт, никель и др. (всего 14).

Эта классификация также не учитывает всего разнообразия геохимических свойств элементов, а основана на их приуроченности или некотором тяготении к изверженным породам определенного состава. Только группа элементов сульфидных месторождений в какой-то степени тождественна группе халькофильных элементов В. М. Гольдшмидта.

Классификация элементов А. Н. Заварицкого (1944) также основана на развернутой таблице Д. И. Менделеева, в которой им выделено 10 блоков, объединяющих близкие элементы. Выделяется 10 групп химических элементов:

1) благородные газы — от водорода до радона (6 элементов);

2) элементы горных пород — натрий, литий, калий, рубидий, цезий, кремний, алюминий и др. (всего 12);

3) элементы магматических эманаций — бор, фтор, хлор, сера, фосфор, углерод, азот, кислород (всего 8);

4) элементы группы железа — титан, ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель (всего 7);

5) редкие элементы — скандий, редкие земли, цирконий, ниобий, тантал, гафний (всего 20);

6) радиоактивные элементы — радий, торий, уран и др. (всего 6);

7) элементы металлические рудные — медь, цинк, галлий, германий, серебро, золото, кадмий, ртуть, свинец, олово, индий, таллий (всего 12);

8) элементы металлоидные и металлогенные — мышьяк, сурьма, висмут, селен, теллур, полоний (всего 6);

9) элементы группы платины — рутений и др. (всего 6);

10) тяжелые галоиды — бром, иод (всего 2).

И эта классификация, опирающаяся на близость химических свойств элементов, почти не касается их геохимических свойств, т. е. не отражает основных закономерностей совместного нахождения их как в условиях рассеяния, так и в концентрациях. В ней также нет единого принципа выделения тех или иных групп и поэтому многие группы не имеют конкретного смысла, например, группа элементов горных пород или элементы металлоид-

ные и металлогенные. Если исходить из кларков, то все элементы находятся в горных породах в рассеянии, но они же в них образуют все свои концентрации.

Классификация элементов по их геохимическим свойствам Е. Садечки-Кардоша (1952) является в значительной степени попыткой детализировать классификацию В. М. Гольдшмидта. В ней класс халькофильных элементов подразделен на два подкласса — сульфохалькофильных и оксихалькофильных элементов, а класс литофильных — на три подкласса — собственно литофильных, пегматофильных и седиментофильных. В этой классификации так же, как у В. М. Гольдшмидта каждый элемент оказывается только в одном классе или подклассе. Для многих элементов их нахождение в том или ином классе не характерно, особенно если учитывать их концентрации. Так, фтор оказался в подклассе седиментофильных элементов, тогда как все его крупнейшие концентрации являются эндогенными. То же можно сказать и о многих других элементах.

Особо следует остановиться на геохимических классификациях Д. Грина (1959), В. Х. Шоу (1960), Х. Реслера и Х. Ланге (1965), в которых, хотя они также основаны на классификации В. М. Гольдшмидта, появляются признаки некоторого разнообразия геохимических свойств у отдельных элементов (по Квятковскому и др., 1969). Здесь выделяется 5 классов элементов по их свойствам.

Приведем эти классификации на примере лишь некоторых, наиболее типичных в этом отношении элементов (табл. 6)*.

Таким образом, в этих классификациях авторы впервые отошли от таблицы Д. И. Менделеева, отразив у отдельных элементов наличие нескольких геохимических свойств, выраженных в сильной степени (большими знаками символа свойств). К сожалению, эти авторы ограничились лишь небольшой группой элементов с различными свойствами. Однако даже для таких элементов, как золото, олово, палладий, молибден и другие, отмечается только их сидерофильность, а для сурьмы, серебра, ртути, висмута и свинца — в основном только халькофильность.

Геохимическая классификация Е. М. Квятковского и Т. И. Нюппенен (1969) построена по принципу количественного распределения химических элементов в геосферах Земли. При этом геохимическое значение свойства определяется содержанием элемента в той или иной геосфере Земли. Если по распространенности в сфере элемент находится в первой десятке (от 1 до 10), то, следовательно, элемент с данным свойством ставится с большой буквы символа, а если дальше, то с малой. В результате этого для каждого химического элемента приводится

* В таблице приведены в основном только те элементы, у которых разные авторы отмечают одновременно по два и более геохимических свойства. Для всех других элементов приводится, как правило, только по одному геохимическому свойству.

геохимическая характеристика в виде формулы. Так, у золота— $\text{б}_{36}\text{Х}_{45}\text{М}_{62}\text{Л}_{74}$, и это означает, что у него нет ни одного главного свойства, так как во всех сферах оно находится в порядке распространенности от 36 до 74. Аналогичная картина у всех редких элементов, которые оказались практически без главных свойств из-за их малых содержаний в геосферах. Только для ведущих

Таблица 6

Сравнение геохимических характеристик элементов

Номер элемента	Элемент	по Гольдшмидту (1924)	по Грину (1959)	по Шоу (1960)	по Реслеру, Ланге (1965)
1	Водород	АБл	Бл	БАл	АБл
6	Углерод	САБл	Бл	БАСл	САБл
7	Азот	АБ	А	БА	АБ
8	Кислород	ЛАБ	Бл	БАЛ	ЛАБ
15	Фосфор	СБл	С	СБлх	СЛБ
16	Сера	ХБ	Х	ХБл	ХБл
23	Ванадий	Л	Бл	Лхб	Лс (хб)
25	Марганец	Лб	Бл	ЛБх	Лхб
26	Железо	СХлб	С	СХбл	СХ бл
27	Кобальт	Схл	С	СХбл	С (х) л
29	Медь	Хб	Х	Хб	Хсб
30	Цинк	Хб	Х	Хбл	Хл
33	Мышьяк	Хлс	Х	Хслб	Хсл
42	Молибден	Сх	С	Сбх	Сх
46	Палладий	Сх	С	Сх	Сх
47	Серебро	Х	Х	Х (б)	Х
50	Олово	Схл	С	Схл (б)	Схл
51	Сурьма	Х	Х	Х (л)	Х
74	Вольфрам	Лс	Л	Лс (б)	Лс
79	Золото	С	С	Сх (б)	Сх
80	Ртуть	Ха	Х	Х (б)	Ха
82	Свинец	Хсл	Х	Хсл (б)	Хсл
83	Висмут	Х	Х	Х (л)	Х

Примечание. С, с—сидерофильные, Х, х—халькофильные, Л, л—литофильные, А, а—атмофильные, Б, б—биофильные.

элементов приведены символы свойств с большой буквы — для кислорода — $\text{Г}_1\text{Б}_1\text{Л}_1\text{М}_1\text{А}_2$ (условные обозначения те же, что и ранее, Г — гидрофильные и М — метеофильные).

Таким образом, сам принцип, положенный в основу этой классификации, не является геохимическим, так как известно, что в литосфере многие элементы обладают разными свойствами и поэтому литофильность — это свойство элемента (его отношение к кислороду), но не распространенность его в литосфере.

В 1973 г. была опубликована «Геохимическая таблица элементов», составленная в ВИМСе под руководством А. И. Гинзбурга и под редакцией В. В. Щербины. В этой таблице, очень близкой по содержанию к классификациям Д. Грина, В. Шоу, Х. Реслера и Х. Ланге, в виде исключения также для отдельных

элементов приводится по два, реже по три геохимических свойства, т. е. в принципе она страдает теми же недостатками. Но самое главное, что ни в одной из этих классификаций нет свойств, которые теоретически можно предсказать для конкретных природных условий.

Геохимическая классификация А. И. Перельмана (1979) очень близка к классификациям А. Н. Заварицкого и других, построенным на основе выделения в таблице Д. И. Менделеева различных блоков или полей, в каждое из которых входят близкие по химическим свойствам элементы. В этой классификации элементы делятся на 9 групп.

1. Типичные катионогенные элементы (I и II ряды таблицы Д. И. Менделеева, за исключением бериллия) — от водорода до франция и от магния до радия и таллия (всего 12).

2. Типичные анионогенные элементы — от углерода до олова, азот, кислород, фосфор, сера и от фтора до иода (всего 12).

3. Литофильные элементы с постоянной валентностью — бериллий, от алюминия до актиния, от цинка до тория и галлий (всего 9).

4. Литофильные и сидерофильные элементы с переменной валентностью — титан, ванадий, ниобий, тантал, молибден, вольфрам, рений, уран, протактиний (всего 9).

5. Элементы группы железа — хром, марганец, железо, кобальт, никель (всего 5).

6. Платина и платиноиды — рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина (всего 6).

7. Халькофильные металлы — медь, цинк, серебро, кадмий, индий, золото, ртуть, свинец, висмут (всего 9).

8. Халькофильные неметаллы — мышьяк, сурьма, селен, теллур (всего 4).

9. Инертные газы — от гелия до радона (всего 6).

В классификации у каждого элемента только одно геохимическое свойство, что также не позволяет ожидать чего-либо нового для него в природных условиях.

Геохимическая классификация элементов предложена нами в 1969, а опубликована в 1972—1973 гг. В отличие от всех предыдущих в ней классифицируются не сами элементы по их свойствам, а физико-химические системы, в которых каждый элемент проявляет то или иное геохимическое свойство, т. е. вначале необходимо систематизировать факторы причинности (системы), а затем уже на их основе — следствия (свойства). Это вытекает и из того, что почти из 1000 новых минеральных видов, открытых за последние 20—25 лет, лишь некоторые были научно предсказаны (экспериментально и др.). Остальные минералы возникли, как правило, в необычных условиях — с резким избытком или недостатком отдельных компонентов, наличием комплекса факторов, считавшихся ранее антагонистическими, и др. Характерно, что часть новых минералов обладает свойствами

ми, возникшими в результате сочетания в единой кристаллической структуре элементов, которые ранее считались «чуждыми», или «антагонистическими».

Любая классификация химических элементов по их геохимическим свойствам (Бадалов, 1972; Вернадский, 1934; Войткевич и др., 1970; Гольдшмидт, 1924 и др.), минеральных видов по различным признакам (Дана, 1937; Уклонский, 1940 и др.) или природных концентраций элементов (Линдгрэн, 1932; Петровская, 1973, и др.) не должна противоречить фактическим данным. В идеальном случае классификация должна прогнозировать или предсказывать совершенно новые явления, процессы, закономерности и законы. Ни одна из существующих классификаций не отвечает этим требованиям (Шарапов, 1977), а в лучшем случае обобщает лишь известные автору материалы. Поэтому все новое, открываемое в геологии (от свойств химических элементов, их соединений — минералов до образований различных типов природных концентраций), в значительной мере случайно.

Из рассмотренных геохимических классификаций элементов и новейших фактических данных вытекает, что почти каждый химический элемент в принципе обладает любым геохимическим свойством, присущим материи, которое может проявиться только в конкретной физико-химической системе. Из этого следует, что ни одно из геохимических свойств элементов не может считаться главным, так как не сам элемент определяет необходимость проявления того или иного свойства, а природная система создает необходимые условия для возникновения соответствующего соединения, отвечающего состоянию относительного динамического равновесия системы. Проявление новых или необычных геохимических свойств у элементов — следствие возникновения и развития уникальных по своему характеру (состав, температура, давление, масштабность и т. д.) природных физико-химических систем.

Геохимические свойства могут проявляться в различной степени — от очень интенсивной или резко выраженной до слабой. Степень проявления того или иного свойства во многом зависит от самого элемента и определяет устойчивость существования соответствующих соединений.

Из изложенного следует, что, если физико-химические системы располагают возможностями проявления всех геохимических свойств элементов, то и классифицировать необходимо не сами элементы по их свойствам или их минералы, как частные формы нахождения элементов (Уклонский, 1940), а физико-химические системы, разнообразие которых и определяет все особенности форм нахождения элементов в природных условиях. Физико-химические системы по масштабам могут быть глобальные (литосфера, биосфера, гидросфера, атмосфера и др.) и узколокальные в пределах рудных полей и месторождений. Любая природная физико-химическая система обладает одновременно и окислительными и восстановительными свойствами, однако степень этих свойств различна.

В природе наиболее распространены сидерофильные, литофильные, халькофильные, биофильные, нейтральные, галогенофильные, гидрофильные и атофильные. Каждое из этих свойств в большей степени проявляется в конкретных природных условиях. Однако нередко один и тот же химический элемент в одной и той же системе одновременно проявляет несколько свойств, противоположных по характеру, но дополняющих друг друга в данной системе.

Кратко остановимся на общей характеристике природных физико-химических систем. Следует особо отметить, что в этих системах вещество может находиться в динамическом равновесии и взаимодействии одновременно в нескольких состояниях — твердом, жидком, газообразном, коллоидном, плазменном, органическом и др.

Приведем основные данные по характеристике природных физико-химических систем, обуславливающих возникновение локальных концентраций отдельных элементов или их парагенных комплексов. Физико-химические системы рассматриваются в естественной последовательности их существования в земных условиях — от центральных частей (сидерофильные свойства) к поверхности Земли (литофильные, биофильные, халькофильные и др.) и атмосфере.

Сидерофильная физико-химическая система. Критерии проявления сидерофильного свойства — сродство углероду, мышьяку и фосфору, элементам семейства железа. Конкретные природные условия для систем — резкий недостаток кислорода и серы, наличие металлической фазы (железное ядро Земли, метеориты, резко повышенные концентрации железа в породах, минералах, рудах и др.). Сидерофильное свойство характерно в основном для твердого состояния вещества, хотя не исключается возможность проявления этого свойства в жидком, коллоидном, газообразном и других состояниях. Система обладает резко выраженными восстановительными условиями.

Химические элементы, оказавшиеся в этих условиях, могут находиться как в рассеянии (в породах, минералах и рудах), так и создавать значительные (иногда уникальные) концентрации независимо от их генезиса. По различным авторам (Вернадский, 1934; Войткевич, и др., 1977, и др.) сидерофильным свойством обладают почти все известные химические элементы, однако степень проявления различна и зависит от контрастности параметров системы по отношению к вмещающей среде.

Литофильная физико-химическая система. Для этой системы характерен резкий избыток кислорода и недостаток сульфидной серы (селена и теллура), резко повышенная щелочность, приводящая к окислительной обстановке.

Критерии проявления литофильного свойства — сродство кислороду. Конкретные природные условия для данной системы — приповерхностные части земной коры (до глубин 2—2,5, реже

4—5 км), гидросфера, атмосфера, частично биосфера. Литофильное свойство элементов проявляется в твердом, жидком и газообразном состояниях, а также в коллоидах и органическом веществе.

Литофильное свойство характерно как для рассеяния, так и для концентрации вещества почти для всех химических элементов. Степень проявления этого свойства зависит от активности кислорода в конкретной системе (его содержание, формы нахождения, отсутствие других анионов, обладающих противоположными свойствами, и др.).

Большинство рудообразующих и редких элементов образует локальные концентрации благодаря способности создавать устойчивые кислородные соединения в разнообразных природных системах — от экзогенных через метаморфогенные к эндогенным. Этим свойством так же, как и сидерофильным обладают практически все химические элементы, но в различной степени. К числу литофильных, по В. М. Гольдшмидту (1924), относится около 50 элементов, т. е. это наиболее распространенное свойство, которое обусловлено избытком кислорода и его огромной ролью во всех геохимических процессах, протекающих в поверхностных частях земной коры.

Халькофильная физико-химическая система. Резкий избыток сульфидной серы и ее аналогов (селен, теллур) и недостаток кислорода. Критерии проявления халькофильного свойства — сродство сере, селену, теллуру, а также висмуту, сурьме и мышьяку. В отличие от литофильных систем с преобладанием окислительных условий, для халькофильных более характерны восстановительные условия. Халькофильные свойства проявляются во всех состояниях вещества — твердом (сульфиды и их аналоги), жидком (сернистые воды, обычно щелочного типа), газообразном (сероводородные газы и др.), органическом (образование халькофильных соединений при участии живого вещества), коллоидном и др. Элементы, обладающие этим свойством (почти все известные элементы и их изотопы), могут находиться как в рассеянии, так и нередко создавать уникальные концентрации. Часть этих элементов (свинец, цинк, медь, молибден, серебро, висмут, ртуть, сурьма и др.) только благодаря резко выраженной халькофильности создают наиболее значительные природные концентрации. К числу халькофильных относится (Щербина, 1972, и др.) около 20 элементов, однако степень их халькофильности весьма различна. К халькофильным, по В. М. Гольдшмидту (1924), относятся олово, галлий, германий и другие элементы, которые в большей степени обладают литофильными свойствами. По аналогии с другими физико-химическими системами элементы халькофильной системы обладают соответствующими свойствами, но это еще не означает, что они имеют только халькофильные свойства. Неслучайно поэтому в геохимических группах В. И. Вернадского

(1934) отсутствуют такие свойства, как литофильные, халькофильные и др.

Биофильная физико-химическая система. Избыток органического вещества при наличии серы и сравнительно малых количеств свободного кислорода.

Критерии проявления биофильного свойства — средство органическому веществу животного или растительного происхождения. Биофильные системы обладают резко выраженными восстановительными условиями, что способствует одновременному накоплению большого комплекса химических элементов в локальных зонах или на участках возникновения и осаждения органического вещества. Одна из наиболее характерных форм проявления биофильного свойства — участие в жизнедеятельности организмов с образованием металлоорганических соединений. В связи со слабой устойчивостью этих соединений они редко сохраняются в породах и рудах, так как легко распадаются с образованием новых, более устойчивых соединений. Большинство элементов, обладающих этим свойством, находится как в рассеянии (особенно в осадочных породах, водах рек, морей, океанов и подземных водах), так и нередко образует весьма значительные концентрации (в основном собственно осадочно-диагенетического и осадочно-метаморфогенного генезиса). Ранее некоторые исследователи элементы этой группы относили либо к органогенным (Гольдшмидт, 1924), либо к циклическим. К последним В. И. Вернадский (1934) относил более 40 химических элементов, которые в связи с участием в жизни растений и животных совершают неоднократно круговороты в природных процессах.

Роль органического вещества в процессах миграции и концентрации многих элементов впервые детально рассмотрена В. И. Вернадским (1965). Однако до настоящего времени в геологии (особенно в геохимии и минералогии) эта огромная роль органического вещества до конца не раскрыта, что нередко приводит к недооценке биофильного свойства как одного из важнейших. Следует полагать, что благодаря органическому веществу часть химических элементов, первоначально находившихся в литофильных, сидерофильных и халькофильных формах нахождения, в настоящее время перешла в нейтральное состояние (для золота и др.). Данное положение основано и на том, что, по мнению В. И. Вернадского (1934, 1965), земная кора в процессе возникновения и становления многократно изменялась в связи с участием в ее формировании органического вещества. Отметим, что если рассеяние многих химических элементов в биосфере — явление всеобщее, то для концентрации органическим веществом отдельных элементов или их биофильных парагенезисов требуются специфические условия, так как у каждого вида растений и животных существует своя биологическая специализация на отдельные элементы или их комплексы. В связи с этим во многих регионах мира известны специализированные концентрации элементов

в связи с органическим веществом (на Au, Ag, Pb, Zn, Cu, Mo, Re, U, Se, Hg, As, V, Bi, W и др.).

По биогеохимической классификации элементов (Левинсон, 1976) все элементы по их отношению к жизнедеятельности растений разбиты на пять групп.

А. Элементы, необходимые для нормального роста растений:

1) макропитание — водород, кислород, азот, фосфор, сера, хлор, углерод, калий, кальций, магний;

2) микропитание — железо, медь, марганец, цинк, бор, молибден и др.

Б. Элементы, сокращающие при определенных условиях рост растений:

3) очень ядовитые — серебро, бериллий, медь, ртуть, олово, кобальт, никель, свинец и др.;

4) умеренно ядовитые — фтор, сера, мышьяк, бор, бром, хлор, марганец, молибден, сурьма, селен, теллур, ванадий, вольфрам и др.;

5) слабо ядовитые — бром, хлор, иод, германий, азот, фосфор, сера, кремний, титан, кальций, цезий, калий, литий, магний, рубидий, стронций.

Следует отметить, что один и тот же элемент в зависимости от его количества и особенно от формы нахождения может входить в разные группы. Значительная часть элементов, даже из числа сильно ядовитых, при оптимальных содержаниях является стимулятором роста растений, тогда как важнейшие элементы, входящие в макро- и микропитание растений, при избытке отрицательно влияют на их рост. В связи с этим в каждом конкретном случае рассматривается роль того или иного элемента в жизни растений и животных. По В. И. Вернадскому (1924), к циклическим относится 44 элемента, среди них и такие «очень ядовитые», как бериллий, ртуть, медь, олово и другие. Важно отметить, что любой химический элемент в той или иной степени участвует в жизни растений и животных, т. е. в биосфере.

Нейтральная физико-химическая система. Резкий недостаток сульфидной серы и кислорода. Для некоторых элементов нейтральное свойство проявляется при избытке кислорода (золото, элементы платиновой группы и др.).

Системы с нейтральными свойствами элементов отличаются от других систем тем, что в них, как правило, отсутствуют те компоненты, которые способствуют проявлению иных свойств, нередко более характерных для этого элемента, чем нейтральные. Для золота такими компонентами являются теллур, селен, сурьма, мышьяк и др.

Химические элементы в самородной форме в равной степени распространены как в рассеянии, так и в концентрации. В настоящее время нейтральная форма известна более чем для 40 элементов. В этой форме элементы находятся во всех состояниях вещества — твердом (золото, серебро, углерод, сера и др.), жидком

(ртуть, золото и др.), газообразном (нейтральные газы, кислород, азот и др.), органическом (углерод и др.), коллоидном (золото и др.). В большинстве известных геохимических классификаций элементов нейтральное свойство специально не выделяется. В. И. Вернадский (1910) установил группы благородных металлов (6 элементов платиновой группы и золото) и газов (5 элементов из 6, кроме радона). Только для этих элементов наличие самородной формы предполагалось в качестве одного из главных геохимических свойств.

Нейтральное свойство многих элементов является переходным от положительного заряда ионов в качестве катионов к отрицательному (в анионной форме). Это особенно характерно для серы, селена, частично золота, мышьяка и других элементов. Переходы же элементов из одних форм в другие, часто противоположные по характеру, нередко протекают с участием органического вещества (бактерии) или продуктов их метаморфизма (водород, азот и др.). Устойчивость элементов с нейтральными свойствами определяется соответствующими благоприятными условиями, изменение которых приводит к возникновению различных соединений (литофильных, халькофильных и др.). В данной системе в основном преобладают восстановительные условия, хотя для нее иногда не менее характерна окислительная обстановка.

Галогенофильная физико-химическая система. Избыток хлора, брома, иода, а также фтора и недостаток кислорода, сульфидной серы и органического вещества.

Галогенофильное свойство характерно для многих элементов как в состоянии рассеяния, так и в концентрации. Многие исследователи галогенофильность элементов не выделяют в отдельный класс или группу. По В. М. Гольдшмидту (1924, 1954), сродство элементов кислороду, а также фтору и хлору относится к литофильному свойству, что нельзя считать правильным, так как многие элементы, имеющие резко выраженное сродство кислороду, почти не имеют сродства хлору и особенно фтору, и наоборот.

Это свойство одинаково характерно для различных состояний вещества — твердого (соединения серебра и других элементов), жидкого (соединения золота и других элементов), газообразного (соединения железа, золота и других элементов). Галогенидные соединения образуются как в эндогенных, так и в экзогенных условиях.

Из химических элементов сродством галогенидам в наибольшей степени обладают щелочные элементы, серебро, золото, кальций, бериллий, магний, ртуть, кремний, висмут и др. В лабораторных условиях уже получены соединения галогенидов почти со всеми известными элементами, включая благородные газы, — соединения ксенона и криптона с хлором и фтором, а также с кислородом.

Гидрофильные физико-химические системы, способствующие растворению химических элементов (переход в жидкую фазу из

твердого, газообразного, коллоидного состояния и др.). Это свойство чаще всего проявляется при участии компонентов, образующих легкорастворимые соединения. В связи с тем, что в природных условиях нет нерастворимых элементов или их соединений, следует учитывать только степень растворимости, которая зависит от многих факторов. Главнейшими следует считать: а) степень измельчения (размеры частиц вещества), обуславливающую растворимость вещества; б) температуру системы, которая также очень резко отражается на растворимости элементов и их соединений; в) наличие в системе компонентов, способствующих переводу вещества в растворимое состояние.

Гидрофильные системы в своей основе жидкие (растворитель, как правило, вода), хотя воды различных типов и происхождения (подземные, речные, морские, озерные, океанические и другие) несут в себе в растворенной форме различные газы (атмосферного и подземного генезиса) и взвешенные частицы, а также коллоидное и органическое вещество. Эти компоненты часто находятся в столь тесном сочетании, нередко и в соединениях с жидкостью, что их разделение весьма затруднительно (особенно органика, газы и коллоидные частицы).

Гидрофильные системы существуют как самостоятельно (моря, океаны, реки), так и пронизывают все горные породы, в которых общее количество воды (в пределах земной коры) соизмеримо с океанами и морями.

Наиболее интересные элементы гидрофильных систем, кроме кислорода и водорода, — натрий, магний, сера, хлор, калий, кальций и углерод.

Атмофильные физико-химические системы, способствующие переходу вещества (твердого, жидкого, органического и др.) в газообразное состояние.

Атмофильные условия наиболее характерны для атмосферы, хотя могут возникать и существуют в твердой среде (образование газов в породах и т. д.), а также в жидкой (природный газ нефтяных месторождений и др.). Для атмофильных систем характерны как резко окислительные, так и восстановительные условия. Все известные химические элементы и их соединения обладают способностью к улетучиванию, но в различной степени. Степень летучести зависит как от самого элемента (в элементарных формах — атомарных или ионизированных), так и от его различных соединений. Например, если многие металлы (золото и др.) обладают при обычных условиях очень слабой летучестью, то в соединениях, особенно с органикой, серой, селеном, теллуром, мышьяком, сурьмой и др., она резко возрастает.

К атмофильным элементам, по В. М. Гольдшмидту (1924) и В. В. Щербине (1972), относится всего 8 элементов — 6 благородных газов, водород и азот. Несмотря на то, что кислород составляет более 23% по весу атмосферы (от общего количества кислорода в земной коре — около 0,01%), он к числу атмофильных эле-

ментов не отнесен. Следует полагать, что для отнесения того или иного элемента к определенному классу по геохимическим свойствам, важнейшим критерием должно служить не его количество от общего в Земле, а геохимическая роль данного элемента в конкретной системе. Исходя из этого, кислород должен быть отнесен к атмофильным элементам наравне с азотом и водородом.

Среди атмофильных элементов и их соединений в атмосфере по свойствам можно выделить:

- нейтральные — N_2 , O_2 , Ar, Ne, He, Kr, Xe, Rn;
- сильные окислители — O_3 , N_2O , SO_3 , CO_2 , NO_2 , O^{2-} ;
- сильные восстановители — CO, CH_4 , NO, SO_2 , H.

В зависимости от конкретных условий в системе начинают преобладать либо окислительные, либо восстановительные условия.

Атмофильность многих химических элементов в геологических процессах ранее практически почти не учитывалась. В связи с этим оставались неясными особенности поведения многих элементов как в условиях высоких температур, так и при наличии компонентов, способствующих их улетучиванию.

Известно, что при вулканической деятельности большинство элементов в газовой фазе оказывается в атмосфере. Газовая фаза Земли (во всех ее сферах) находится в постоянном динамическом равновесии с жидкой, твердой, коллоидной, органической и другими состояниями вещества, что способствует круговороту многих элементов при участии газовой фазы. Особый интерес представляют газовой-жидкие включения в минералах и минеральных образованиях.

Для возникновения того или иного геохимического свойства у элементов нередко необходимы либо восстановительные, либо окислительные, а иногда одновременно и резко выраженные окислительные и восстановительные условия (образование синхронных сульфат-сульфидных, окисно-сульфидных и других парагенезисов минералов, а для элементов — нахождение их в разных валентностях и др.).

Так, для нейтральности (самородного) золота необходимы как резко окислительные (избыток кислорода в литофильных системах), так и восстановительные условия, но при недостатке халькофильных элементов (сера и ее аналоги). Вместе с тем одна и та же физико-химическая система, обладающая одновременно и окислительными и восстановительными условиями (в разной степени), в связи с большим комплексом участвующих в ней компонентов может приводить к необычным сочетаниям у элементов различных геохимических свойств.

В связи с разнообразием геохимических свойств у каждого элемента интерпретация любой выявленной аномалии (геофизической, геохимической и др.) невозможна без их детального изучения, так как нередко в первичных ореолах и, как правило, во вторичных рассеяние многих элементов представлено в иных формах нахождения, чем в рудных зонах или концентрациях. Изме-

ние форм нахождения элементов от концентрации к рассеянию — следствие различных преобразований природных физико-химических систем. При этих изменениях природных систем элементы, находившиеся в концентрациях в одних количествах, резко их изменяют при метаморфизме. Следовательно, для большей контрастности аномалий необходимо выявить важнейшие геохимические свойства элементов в условиях возникновения аномалий. Степень проявления иного свойства, чем в первичной концентрации у различных элементов меняется в широких пределах. Так, при окислении сульфидных минералов часть элементов в зоне окисления почти не сохраняется, тогда как некоторые из них могут создавать резко повышенные концентрации. По этой причине выделение большей контрастности элементов с помощью суммирования (аддитивные), умножения (мультипликативные) или деления одних элементов (их степеней концентрации) на другие не может привести к ожидаемым результатам.

При всем разнообразии геохимических свойств элементов необходимо в каждой конкретной природной системе выявить важнейшее, которое определяет поведение элемента в данной обстановке — способствует рассеянию, либо концентрации.

Усиление степени проявления того или иного свойства элемента может приводить к созданию резко повышенных концентраций. Так, на отдельных локальных участках при отложении органического вещества возникают уникальные концентрации золота (до 2—3 кг/т). Изменяются свойства элементов чаще всего в условиях метаморфизма пород и руд. В связи с этим возможны необычные концентрации элементов в различных породах и водах: 1) наличие золота в карбонатных породах, в которых после интенсивного метаморфизма органическое вещество окислилось и перешло в карбонат кальция (кальцитовые прожилки альпийского типа) с золотом; 2) образование концентраций галогенидов серебра в осадочных породах в связи с выносом серебра из месторождений в азотнокислой форме (за счет атмосферных осадков); 3) локальные концентрации в породах рения, молибдена, меди, селена и других элементов в связи с органическим веществом; 4) участие галогенидов осадочных пород в эндогенных процессах, возможность накопления необычных галогенидов серебра в эндогенных условиях и др.

Масштабы природных физико-химических систем могут быть весьма разнообразны — от очень широких, глобальных до незначительных (вплоть до образования отдельных кристаллов).

Для выявления единства физико-химических систем необходимо использование комплекса критериев, важнейшими из которых являются (Бадалов, 1979): пространство, время, изменение масштабов оруденения от ранних этапов к более поздним, изменение количественных соотношений компонентов в рудах, совместное нахождение определенного комплекса элементов, синхронность метасоматоза и оруденения, отсутствие признаков абсолютной разно-

Геохимическая классификация элементов по важнейшим природным системам

Поряд- ковый номер	Элемент	Сидерофиль- ная	Литофиль- ная	Халькофиль- ная	Биофильная	Нейтральная	Галогено- фильная	Гидрофиль- ная	Атмофиль- ная
1	Водород	+ + P	+ + + PK	+ + + PK	+ + + PK	+ + + PK	+ + + PK	+ + + KP	+ + + PK
3	Литий	+ P	+ + + KP	+ P	+ + PK	+ P	+ + + PK	+ + + KP	+ P
11	Натрий	+ P	+ + + KP	+ + P	+ + + PK	+ P	+ + + PK	+ + + KP	+ P
19	Калий	+ P	+ + + KP	+ P	+ + + KP	+ P	+ + + KP	+ + PK	+ P
37	Рубидий	+ P	+ + + KP	+ P	+ P	+ P	+ + PK	+ + P	+ P
55	Цезий	+ + P	+ + + KP	+ P	+ P	+ P	+ + + PK	+ + PK	+ P
29	Медь	+ + + PK	+ + + PK	+ + + PK	+ + + PK	+ + PK	+ + PK	+ + + PK	+ P
47	Серебро	+ + PK	+ + + PK	+ + + PK	+ + + PK	+ + + PK	+ + + PK	+ + PK	+ P
79	Золото	+ + + PK	+ PK	+ + + PK	+ + + PK	+ + + PK	+ + PK	+ + PK	+ + PK
4	Бериллий	+ P	+ + + PK	+ + + PK	+ P	+ P	+ + PK	+ P	+ P
12	Магний	+ + + PK	+ + + PK	+ PK	+ + PK	+ P	+ + + PK	+ + PK	+ P
20	Кальций	+ + P	+ + + PK	+ P	+ + + PK	+ P	+ + + PK	+ + + PK	+ P
38	Стронций	+ + P	+ + + PK	+ P	+ + PK	+ P	+ P	+ + PK	+ P
56	Барий	+ P	+ + + PK	+ P	+ + P	+ P	+ + P	+ + PK	+ P
88	Радий	+ P	+ + + PK	+ P	+ + P	+ P	+ P	+ + PK	+ P
30	Цинк	+ + + PK	+ + + PK	+ + + PK	+ + PK	+ + PK	+ + PK	+ + + PK	+ + PK
48	Кадмий	+ + PK	+ + + PK	+ + + PK	+ P	+ P	+ P	+ + P	+ P
80	Ртуть	+ + PK	+ + PK	+ + + PK	+ + + PK	+ + PK	+ + PK	+ + PK	+ + + PK
21	Скандий	+ + P	+ + + PK	+ P	+ P	+ P	+ P	+ P	+ P
39	Иттрий	+ + P	+ + + PK	+ P	+ P	+ P	+ + PK	+ P	+ P
57—71	Редкие зем- ли (TR)	+ + P	+ + + PK	+ + P	+ + PK	+ P	+ P	+ P	+ P
5	Бор	+ P	+ + + PK	+ P	+ + PK	+ P	+ P	+ + + PK	+ P
13	Алюминий	+ + P	+ + + PK	+ P	+ + + PK	+ + PK	+ + PK	+ P	+ P
31	Галлий	+ + P	+ + + PK	+ + PK	+ P	+ P	+ P	+ P	+ P

Поряд- ковый номер	Элемент	Сидерофиль- ная	Литофильная	Халько- фильная	Биофильная	Нейтральная	Галогено- фильная	Гидрофильная	Атмофильная
49	Индий	++PK	+++PK	+++PK	++PK	+PK	+P	++P	+P
81	Таллий	++P	+++PK	+++PK	++PK	+P	+P	+P	+P
22	Титан	+++PK	+++PK	++P	+P	+P	+P	++PK	+P
40	Цирконий	++P	+++PK	+P	+P	+P	+P	+P	+P
72	Гафний	++P	+++PK	+P	+P	+P	+P	+P	+P
6	Углерод	+++PK	+++PK	+P	+++PK	+++PK	+P	+++PK	+++PK
14	Кремний	+++PK	+++PK	+P	+++PK	+P	+P	++P	+P
32	Германий	++PK	+++PK	++PK	+++PK	+P	+P	++P	+P
50	Олово	+++PK	+++PK	+++PK	+PK	++PK	+PK	+PK	+P
82	Свинец	++P	+++PK	+++PK	+++PK	++PK	++PK	++PK	++PK
23	Ванадий	++PK	+++PK	+PK	+++PK	+P	+P	++PK	+P
41	Ниобий	++P	+++PK	+P	+P	+P	+P	+P	+P
73	Тантал	++P	+++PK	+P	+P	+P	+P	+P	+P
7	Азот	+P	+PK	+P	+++PK	+++PK	+P	++P	+++K
15	Фосфор	+++PK	+++PK	+P	+++PK	+P	+P	+P	+P
33	Мышьяк	+++PK	+++PK	+++PK	+++PK	++PK	+PK	++PK	++PK
51	Сурьма	+++PK	+++PK	+++PK	+++PK	+++PK	++PK	+++PK	+P
83	Висмут	+++PK	+++PK	+++PK	++PK	++PK	++PK	+PK	++PK
24	Хром	+++PK	+++PK	+PK	+P	+P	+P	+P	+P
42	Молибден	+++PK	+++PK	+++PK	+++PK	+PK	+P	++PK	++PK
74	Вольфрам	+++PK	+++PK	++PK	++PK	+P	+P	++PK	+P
8	Кислород	+++P	+++PK	+P	+++PK	+++PK	+P	+++PK	+++PK
16	Сера	+++PK	+++PK	+++PK	+++PK	+++PK	+P	+++PK	+++PK
34	Селен	++PK	+++PK	+++PK	+++PK	+++PK	+P	++PK	+++PK
52	Теллур	++PK	+++PK	+++PK	++P	++PK	+P	++P	++P
25	Марганец	+++PK	+++PK	++PK	++P	+P	+P	+++PK	+P

Поряд- ковый номер	Элемент	Сидерофиль- ная	Литофильная	Халькофиль- ная	Биофильная	Нейтральная	Галогено- фильная	Гидрофильная	Атмофильная
75	Рений	+++PK	++PK	+++PK	+++PK	+P	+P	+++PK	+P
1	Водород	++P	+++PK	+++PK	+++PK	+++PK	+++PK	+++PK	+++PK
9	Фтор	+P	+++PK	+P	+P	+P	+++PK	+++PK	++P
17	Хлор	+++PK	+++PK	+P	+++PK	++P	+++PK	+++PK	+P
35	Бром	++P	++PK	+P	+++PK	+P	+++PK	+++PK	+P
53	Иод	++P	+++PK	+P	+++PK	+P	+++PK	++P	++P
26	Железо	+++PK	+++PK	+++PK	+++PK	++PK	+PK	+++PK	++PK
27	Кобальт	+++PK	++PK	+++PK	+P	+P	+P	+PK	+P
28	Никель	+++PK	++PK	+++PK	++PK	+P	+P	+PK	+P
44	Рутений	+++PK	++P	++PK	+P	+++PK	+P	+P	+P
45	Родий	+++PK	++P	++PK	+P	+++PK	+P	+P	+P
46	Палладий	+++PK	++P	+++PK	+P	+++PK	+P	+P	+P
76	Осмий	+++PK	++P	++PK	+P	+++PK	+P	+P	+P
77	Иридий	+++PK	++P	++PK	+P	+++PK	+P	+P	+P
78	Платина	+++PK	++P	++PK	+P	+++PK	+P	+P	+P
2	Гелий	+P	+P	+P	+P	+++PK	+P	+P	+++PK
10	Неон	+P	+P	+P	+P	++PK	+P	+P	+++PK
18	Аргон	+P	+P	+P	+P	+++PK	+P	+P	+++PK
36	Криптон	+P	+P	+P	+P	++PK	+P	+P	+++PK
54	Ксенон	+P	+P	+P	+P	++PK	+P	+P	+++PK
86	Радон	+P	+P	+P	+P	+++PK	+P	+P	+++PK

временности минеральных парагенезисов, активная роль вмещающих и подстилающих пород в рудообразовании и баланс породо- и рудообразующих компонентов, участвующих в процессах концентрации.

Несомненно, что выявление наиболее перспективных в отношении возможного образования уникальных концентраций отдельных элементов или их парагенных комплексов природных физико-химических систем и особенно их оконтуривание по площади и в объеме — одна из наиболее важных проблем геохимии. В пределах оконтуренных систем необходимо выявить наиболее интересные участки с возможной локальной концентрацией элементов в соответствующих по свойствам системы формах нахождения.

Для большей наглядности мы приводим вариант геохимической классификации, в котором элементы расположены по периодической системе Д. И. Менделеева, но не по увеличению их атомных весов (по порядковым номерам), а по вертикальным рядам (табл. 7). Именно по вертикали элементы наиболее сходны по химическим свойствам. Сходство наблюдается и по геохимическим свойствам, но имеется много случаев, когда химически родственные элементы в природных условиях ведут себя по-разному. Так, галогено- и литофильность у серебра выражены значительно интенсивнее, чем у золота. То же можно сказать о кадмии по сравнению с цинком и ртутью.

Следует отметить, что многие геохимические свойства большинства элементов специально не изучались, и поэтому часть из них со знаком «+Р» еще не выявлена. Но, исходя из теоретических соображений, эти свойства должны у них проявиться в необычных условиях. Например, в табл. 7, составленной нами еще в 1969 г., для алюминия показана возможность его нахождения в самородном (нейтральном) состоянии, что подтверждено его открытием сразу в трех районах СССР — в Сибири, на Урале и в Средней Азии (Олейников и др., 1978; Новгородова, 1979; Алехина, 1976).

Подобных примеров предсказания неизвестных ранее геохимических свойств уже немало. Несомненно, данная геохимическая классификация будет постоянно уточняться и детализироваться, особенно в отношении степени проявления свойств элементов в конкретных природных системах.

Исходя из степени сродства тех или иных элементов к сере, кислороду, селену, теллуру, хлору и другим анионам, можно предсказать возможность образования новых минеральных соединений. Наиболее характерным примером является прогноз обнаружения селенида и сульфида золота, селенида молибдена, сульфида рения, хотя не менее вероятно нахождение селенида рения и т. д.

Глава IV. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ ВАЖНЕЙШИХ ДЛЯ РУДООБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Геохимический цикл каждого рассматриваемого элемента начинается с появления его протонизотопа в наиболее ранние стадии возникновения твердой фазы на Земле. Следует полагать, что центральные части нашей планеты являются свидетелями и хранителями самых ранних геохимических свойств у сидерофильных элементов. Со временем закономерно появляются и все остальные геосферы, в каждой из которых элементы приобретают те геохимические свойства, которые присущи этим геосферам. Таким образом, цикл каждого элемента начинается с его изначальной сидерофильности и завершается в условиях Земли его рассеянием в атмосферу и космическое пространство. Полный цикл элементов рассмотреть не представляется возможным, и поэтому приводятся все особенности поведения элементов от глубинных частей Земли к ее атмосфере. Этот естественный порядок рассмотрения проводится с учетом всех физических состояний вещества (твердое, жидкое, газообразное, плазменное и др.), которые находятся в постоянном взаимодействии, и приводят к тому разнообразию геохимических свойств, которое и характерно для большинства химических элементов.

В каждой геосфере, отвечающей по физико-химическим параметрам определенной по геохимическим свойствам природной системе, важнейшими являются одно, реже два или три физических состояния вещества. Так, для сидерофильной системы характерно твердое (а также плазменное и жидкое), для литофильной — твердое, менее жидкое (газообразное), для халькофильной — твердое (жидкое, газообразное), для биофильной — органическое, коллоидное (твердое и жидкое), для нейтральной — твердое (жидкое и газообразное), для галогенофильной — твердое и жидкое (газообразное), для гидрофильной — жидкое (газообразное) и для атмосферной — газообразное, плазменное (жидкое и твердое).

Нам представляется, что именно эта возможность предсказания новых свойств у элементов или степени их проявления и является преимуществом настоящей классификации, которая посто-

янно уточняется в связи с появлением новых фактических данных.

Исходя из этого, геохимические очерки подобраны в порядке расположения рассматриваемых элементов в Периодической системе Д. И. Менделеева, т. е. по вертикальным группам, из которых в данную работу вошли только те, которые играют важнейшую роль в рудообразовании (их 21). Рассматриваем геохимические циклы элементов I (Cu, Ag, Au), II (Zn, Cd, Hg), IV (C, Pb), V (As, Sb, Bi), VI (Cr, Mo, W, S, Se, Te), VII (Mn, Re) и VIII групп (Fe, Ni).

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ I ГРУППЫ ТАБЛИЦЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Из этой группы в монографии рассматриваются только медь, серебро и золото, являющиеся важнейшими для рудообразования элементами и очень часто находящиеся в месторождениях совместно.

Медь

Представлена стабильными изотопами 63 и 65 с распространенностью соответственно 69,09 и 30,91%. Протоизотопом является изотоп 63.

Кларк меди, по А. П. Виноградову (1962), составляет 0,0047%. Распространена медь в геосферах Земли неравномерно: в метеоритах — 0,0087%, в гидросфере — 0,003 и биосфере — 0,000х. В горных породах содержание меди уменьшается от основных пород к кислым (от 0,01 до 0,002%). Исключение составляют ультраосновные породы, в которых количество меди аналогично ее содержанию в кислых породах, т. е. равно 0,002%. Этот факт наряду с подобным распределением элементов семейства железа может указывать на разные источники возникновения горных пород — ультраосновных, с одной стороны, и ряда основных — кислые — с другой.

В изоморфных рядах В. И. Вернадского (1910) медь оказалась в IX ряду вместе с магнием, марганцем, железом и цинком, т. е. тяготеет к семейству железа. Поэтому ее максимальные содержания должны быть в ультраосновных породах, но фактически ее там меньше, чем в других.

Медь, несмотря на сравнительно низкий кларк, образует уникальные по масштабам месторождения разных генетических типов, в которых ее запасы достигают десятков миллионов тонн при кондициях от 1 до 0,2% в руде. В существующих геохимических классификациях элементов медь относилась в основном к халькофильным элементам (В. М. Гольдшмидт; Е. Садецки-Кардош и др.), хотя у В. И. Вернадского она отнесена к циклическим; биофильность ее отмечали также В. М. Гольдшмидт (1924), У. Шоу (1960) и Х. Реслер и Х. Ланге (1965). Фактически медь так же,

как и все другие химические элементы обладает в разной степени всеми геохимическими свойствами материи (табл. 8).

Сидерофильное свойство у меди выражено очень резко, что проявляется не только в состоянии рассеяния, но и при образовании локальных концентраций. Так, содержание меди в метеоритах в 2—3 раза выше, чем в среднем в изверженных породах. В горных породах она тяготеет к темноцветным минералам в связи с железом. Важнейший концентратор меди — обычно биотит, иногда роговая обманка и др., в которых ее содержание часто выше кларка в 10—100 раз. По мнению некоторых исследователей (Paryg, Nackowski, 1963; Бадалов, 1965, 1971, 1972; Голованов, 1971 и др.), темноцветные минералы, в частности биотит, являлись главнейшим источником меди, высвобождающейся из вмещающих пород в процессе их интенсивных метасоматических преобразований. Например, в алмалыкском сиенито-диоритовом массиве при его массовой пропилитизации и хлоритизации медь высвобождается из биотита и образует *in situ* тончайшую эмульсионную вкрапленность своих минералов. В результате этого при наличии сульфидной серы в системе возникает халькопирит, а при ее отсутствии — магнетит с повышенным содержанием в нем меди. Возможно, что по аналогии с вхождением цинка в магнетит и образованием франклинита медь также может частично замещать в нем закисное железо.

Таким образом; сидерофильное свойство меди в состоянии ее рассеяния непосредственно относится к потенциальным возможностям горных пород для образования в них ее локальных концентраций, часть из которых может иметь практическое значение. Благодаря этому свойству медь концентрируется (0,0x—0,x%) во многих месторождениях железа, особенно контактового происхождения (скарны и др.). При значительных масштабах месторождений железа нахождение в них меди (даже при содержании около 0,1%) должно представлять не только теоретический интерес, но и большое прикладное значение, особенно при комплексном извлечении всех ценных компонентов из руд.

Литофильное свойство для меди весьма характерно как при ее рассеянии в породах и минералах, так и при концентрации. В состоянии рассеяния медь находится в силикатных и алюмосиликатных минералах и окислах — это основная форма ее кларковых содержания. При концентрации медь находится в литофильных формах в условиях резкого избытка кислорода и дефицита серы. Это характерно для зон окисления медных и медьсодержащих месторождений, где медь содержится в форме своих кислородных соединений, из которых чаще встречаются малахит, азурит, хризокolla, элит и другие минералы. В зависимости от мощности зоны окисления и масштабов месторождений эти соединения литофильной меди могут иметь соответствующее практическое значение. В зависимости от эрозионного среза, климатиче-

ских и других факторов мощность зоны окисления иногда достигает 150 м и более (Алмалык, Коунрад и др.).

Халькофильное свойство у меди проявляется очень широко и весьма интенсивно. Практически почти вся медь в промышленных месторождениях мира представлена в форме суль-

Геохимические свойства меди в природных

Сидерофильное	Литофильное	Халькофильное	Биофильное
+++P	++P	+++P	+++P Рассея
Рассеяние в породах в связи с железом в темноцветных минералах. Зависимость между железом и медью—прямая и обусловлена его сидерофильностью. Системы—без S и C _{орг}	Одна из важнейших форм рассеяния меди в кислородных соединениях—силикатах, алюмосиликатах, окислах—в породах различного состава и происхождения. Системы с избытком O	Рассеяние меди в сульфидных соединениях (акцессорных и породообразующих) различных пород (в форме собственных соединений S, а также в примеси—в пирите и др.)	Рассеяние в породах в связи с органическим веществом (от современных растений и животных до древнейших пород с комплексом биофильных элементов)
++K	+++K	+++K	+++K Концен
Концентрация меди в месторождениях железа при недостатке серы в рудообразующей системе	Значительные концентрации меди в системах с избытком кислорода (окислы, карбонаты, силикаты и др. соединения)—зоны окисления и коры выветривания	Важнейшая форма концентрации меди в сернистых системах (сульфиды и их аналоги)—образование сульфидных месторождений (как эндогенных, так и экзогенных)	Одна из важных форм концентрации меди в связи с органическим веществом (каустобиолиты разных типов)—от собственно медистых сланцев и песчаников до горячих сланцев

фидных соединений, из которых главнейшим является халькопирит, а борнит, халькозин, ковеллин и другие встречаются реже.

Медь обладает столь резко выраженной халькофильностью, что в процессах метасоматоза вмещающих пород при наличии сульфидной серы она почти полностью переходит в халькопирит или другие сульфиды. Характерно, что при массовой хлоритиза-

ции средних и основных по составу изверженных пород медь, освобождаясь из биотита и других темноцветных минералов, образует тончайшую вкрапленность сульфидных соединений, что приводит к промышленной концентрации руд прожилково-вкрапленного типа (медно-порфировые месторождения Алмалыка и

Таблица 8

физико-химических системах

Нейтральное (атомарное)	Галогенофильное	Гидрофильное	Атмофильное
<p>++P</p> <p>ние</p> <p>Частная форма рассеяния меди в породах в условиях недостатка серы и кислорода—эндогенные и экзогенные процессы</p>	<p>++P</p> <p>Рассеяние в различных породах в связи с галогенидами</p>	<p>+++P</p> <p>Рассеяние в виде растворимых соединений в водах Земли. Миграция меди из пород и руд в условиях кор выветривания и зон окисления</p>	<p>+P</p> <p>Летучесть меди в связи с метаморфизмом органического вещества (сгорание и др.), вулканической деятельностью и техногенной деятельностью человека</p>
<p>++K</p> <p>трация</p> <p>Частная форма концентрации в условиях недостатка серы и кислорода (эндо- и экзогенные системы—различные породы), а также зонах окисления медных месторождений</p>	<p>++K</p> <p>Частная форма концентрации в условиях избытка галогенидов (в зонах окисления и кор выветривания, в аридных зонах и др.)</p>	<p>+++K</p> <p>Частная форма концентрации в связи с миграцией меди в растворенном виде из зон окисления сульфидных месторождений</p>	<p>+</p> <p>Летучесть меди при метаморфизме пород (и их сгорании), обогащенных органическим веществом</p>

других рудных районов). При зарождении кристаллов халькопирита и других сульфидов меди в рудообразующих системах, содержащих золото, последние являются ее концентраторами. При этом обычны содержания от 20 до 30 г/т золота, что соответствует степени концентрации меди. В халькофильных системах с избытком железа и серы, но дефицитом меди возникают необычные

формы ее нахождения. В этих случаях образуются колчеданные руды (массивные или вкрапленные в породах), в которых иногда почти вся медь рассеяна в виде эмульсионной вкрапленности в пиритах (медистые пириты) сульфидов меди. Подобные пириты могут служить источником получения меди.

Не менее интересен пример с тяготением эмульсионной вкрапленности сульфидов меди к железистым сфалеритам в полиметаллических рудах, где при избытке цинка образуются цинковые сульфиды, к которым приурочивается почти вся имевшаяся в системе медь. Эти синхронные парагенезисы минералов (сфалерит — халькопирит и др.) образуются при определенной концентрации сульфидной серы в растворе. Отметим, что обособление меди в сфалеритах в форме халькопирита придает ей более светлую окраску, т. е. железо при этом освобождается частично из кристаллической структуры сфалерита, где оно замещало цинк. Аналогичная эмульсионная вкрапленность характерна для блеклых руд и более позднего сульфида — галенита, в которых содержание серы минимально (от 20 до 14% соответственно).

В случае избытка в халькофильной системе меди возникает более ранний халькопирит с эмульсионной вкрапленностью сфалерита, т. е. наблюдается обратный порядок образования минералов меди и цинка, определяемый их концентрациями в растворах.

Халькофильные формы меди сравнительно легко обогащаются в процессе флотации с извлечением меди до 90%, что позволяет для подобных руд снижать ее кондицию до 0,2% и менее.

В халькофильной форме медь находится и в состоянии рассеяния в различных породах, содержащих сульфидные минералы. В этой форме она присутствует в пиритах различного генезиса, широко распространенных в породах. В некоторых районах за счет меди из пиритов при их окислении образуется бирюза.

Биофильное свойство также одно из характернейших для меди как для ее рассеяния в породах, так и при создании локальных концентраций. Это свойство выражено в том, что некоторые живые организмы (растения и животные) способны накапливать медь и затем концентрировать ее при захоронении.

Таким образом, возникли (и возникают) уникальные по масштабам месторождения комплексных по составу руд (в них медь часто является главным компонентом) типа медистых сланцев и песчаников, широко распространенных в мире (СССР, ФРГ, ГДР, и др.), а также карбонатных пород, обогащенных органическим веществом (Куба, Польша, и др.). Так, мансфельдские медистые сланцы представлены породой, содержащей около 40% органического вещества, в которой наряду с медью сконцентрированы золото, рений, серебро, цинк и другие биофильные элементы. В подобной форме медь находится во всех каустобиолитах (нефть, уголь, горючий сланец, сапропель, торф и т. д.), в которых при благоприятных условиях иногда возникают локальные концентрации в виде скоплений сульфидных минералов, содер-

жащих медь. Первоначально медь находилась в породах в виде металлоорганических соединений, которые вследствие их неустойчивости легко разлагаются с образованием более устойчивых в этих условиях форм нахождения — сульфидов. Сера для их образования также заимствовалась из органического вещества. Медь, как и железо, ванадий и другие элементы с резко выраженной переменной валентностью в природных системах, активно участвует в жизни морских животных; в крови некоторых из них ее содержание достигает 10%.

Нейтральное свойство установлено для меди в различных природных системах, образующих рассеяние и концентрации. Самородная или нейтральная медь возникает и в гипогенных, и в экзогенных условиях. Для возникновения нейтральной меди необходимо отсутствие серы (сульфидной) и дефицит кислорода. Эти условия существуют в излившихся породах от среднего до основного состава, в которых вкрапленность самородной меди может на отдельных участках создавать повышенные концентрации (траппы Сибирской платформы и др.); в метасоматитах, особенно контактового происхождения (скарны и др.), отмечается иногда вкрапленность меди; в медистых песчаниках, где самородная медь местами является главнейшей формой нахождения (Средняя Азия, Казахстан, и др.); в отдельных узколокализированных участках зоны окисления медных и медьсодержащих месторождений, где она возникает как *in situ* при неполном окислении халькопирита, когда при его изменении в центральных частях скоплений или прожилков появляются мелкие выделения самородной меди и при полном окислении медных руд на отдельных участках зоны окисления образуются иногда значительные массы меди (до десятков и даже сотен килограммов).

Галогенофильное свойство характерно главным образом для состояния рассеяния, так как галогенидные соединения меди обычно легко растворимы, и в этой форме она в растворенном виде мигрирует из пород и минералов в моря и океаны. Несомненно, что часть меди, особенно в молодых осадочных породах (мезозойских и кайнозойских), первоначально находилась и находится в галогенидной форме. Вероятнее всего, это свойственно породам соленосных формаций.

Галогенидная форма меди (атакамит, нантоцит, маршит, майерсит и др.) наиболее устойчива в резко выраженных аридных условиях, когда при почти полном отсутствии атмосферных осадков возникают устойчивые хлориды и другие галогениды меди. На отдельных участках возможны локальные концентрации меди в этой форме.

Гидрофильное свойство также типично для меди, особенно в состоянии рассеяния, когда она, переходя в растворимые формы, легко мигрирует. Несмотря на сравнительно низкие содержания меди в морях и океанах (около $3 \cdot 10^{-7}\%$), в них постоянно накапливаются многие металлы, которые образуют

концентрации в виде уникальных по запасам конкреций, состоящих из марганца, железа, меди и других металлов (в виде их устойчивых форм нахождения).

На гидрофильности меди основаны и технологические процессы ее выщелачивания из бедных руд и осаждения затем в самородной форме (на железных стружках и др.). Благодаря гидрофильности меди значительная ее часть выносится за пределы зон окисления сульфидных месторождений, где почти независимо от масштабов эрозионного среза содержание меди обычно всего в 2—3 раза выше, чем в эндогенных сульфидных рудах.

Атмофильное свойство для меди ранее не отмечалось, хотя вполне естественно, что медь так же, как и все другие химические элементы обладает летучестью, особенно при ее совместном нахождении (как в виде химических соединений, так и в парагенезисе) с органическим веществом, серой, селеном, теллуrom, ртутью и другими элементами. Так, при естественных и искусственных процессах сгорания пород, обогащенных органическим веществом (медистые сланцы, угли, горючие сланцы и др.), значительная часть меди и других металлов в виде газовой фазы переходит в атмосферу. Вулканические извержения также способствуют переходу многих металлов (в том числе и меди) в атмосферу.

Через атмофильное свойство возможны локальные концентрации меди, возникшие при метаморфизме обогащенных медью пород (особенно с органикой) на больших глубинах (и соответственно температурах), где через летучие формы она мигрирует вверх и в более холодных, приповерхностных условиях вновь отлагается в породах.

Серебро

Серебро в природных условиях представлено двумя стабильными изотопами — 107 и 109, распространенность которых соответственно составляет 51, 35 и 48,65%. Протоизотопом серебра является 109.

Кларк серебра в земной коре равен 0,07 г/т. Из пород только в основных (базальты, габбро) и осадочных (глины, сланцы) его содержание несколько выше и достигает 0,1 г/т. В метеоритах устанавливается около 2 г/т серебра.

Геохимические свойства серебра, как и всех других химических элементов, постепенно, а иногда и резко изменяются.

По существующим геохимическим классификациям элементов серебро относится к халькофильным (Гольдшмидт, 1924 и др.) или циклическим (Вернадский, 1934). Ни в одной геосфере оно не образует повышенных содержаний и поэтому занимает от 24 до 67 места, т. е. $b_{24}G_{41}M_{44}L_{67}$ (в биосфере оно 24, в гидросфере — 41, в метеоритах — 44 и в литосфере — 67). Несмотря на это, у серебра интенсивно выражено 7 геохимических свойств из 8 (табл. 9).

Сидерофильное свойство более характерно для рассеяния серебра, чем для концентрации. Его содержание в метеоритах почти в 30 раз выше, чем в среднем в земной коре, что свидетельствует о большей сидерофильности, чем литофильности. Возможно, что, обладая сидерофильностью, серебро может создавать повышенные концентрации в связи с элементами семейства железа в различных породах, рудах и минералах. Несомненно, в этих природных системах должен быть резкий дефицит серы. По аналогии с сидерофильностью золота и серебро, вероятнее всего, может представлять практический интерес в месторождениях железных руд различного состава, возраста и происхождения. В рудообразующих железорудных системах следует ожидать закономерное распределение серебра в наиболее глубоких частях, что связано с участием в этих процессах хлора (Павлов, 1971). Об огромном участии хлора в эндогенных процессах рудообразования свидетельствует очень высокое его содержание как в жидкой, так и в твердой фазах газовой-жидких включений, широко распространенных в жильных и рудных минералах многих месторождений мира.

Литофильное свойство у серебра выражено более резко и в рассеянии, и в концентрации. В этой форме серебро находится в породах, а иногда образует концентрации в поверхностных частях эндогенных месторождений. Серебро здесь представлено в основном в виде окислов, карбонатов и сульфатов — примеси в церуссите, плюмбоярозите и других экзогенных минералах.

Халькофильное свойство наиболее характерно для серебра. Именно в этой форме значительная часть серебра находится в состоянии рассеяния в породах, особенно метаморфизованных и обогащенных сульфидами. В таких породах все серебро концентрируется в виде примеси в пирите, пиротине и других аксессуарных сульфидах. Собственных минеральных форм оно почти не образует. Возникающие во время метаморфизма (метасоматоз и обычный метаморфизм пород) зародыши метакристаллов сульфидных минералов являются центрами максимальной концентрации халькофильного серебра.

В условиях образования промышленных концентраций серебра, за редким исключением (в виде «благородной» серебряной формации, а также золото-серебряных руд и месторождений галогенидной формации), находится в сульфидных формах — многочисленных собственных минеральных видах и их разновидностях, которые не часто имеют самостоятельное промышленное значение, а встречается в форме различных примесей (изоморфных, изоструктурных и др.) в других сульфидах — галените, сфалерите, халькопирите и др. Основная масса мировой добычи серебра извлекается из галенита, в котором его содержание достигает 5—6%, а в среднем на галениты рудных месторождений, полей и районов составляет от 1000 до 2500 г/т и более. В Сред-

ней Азии таким рудным регионом является Карамазар, а в последние годы и отдельные участки Западного Узбекистана. Некоторые из этих месторождений эксплуатировались на серебро еще в IX—XI веках (Кумышкан, Лашкерек, Канджол и др.).

Различная степень халькофильности серебра и золота в условиях совместного нахождения в сульфидных рудах приводит в каждом случае к определенной пробности золота. Пробность

Геохимические свойства серебра в природных

Сидерофильное	Литофильное	Халькофильное	Биофильное
+++P В породах в связи с железом и его семейством. В метеоритах	++P Рассеяние в форме кислородных соединений — окислов, карбонатов, сульфатов и др. В первичных породах и корах выветривания	+++P Рассеяние в сульфидных аксессуарных минералах пород	+++P Рассея Породы, обогащенные органическим веществом. Серебро с комплексом биофильных элементов в форме соединений с органикой
++K Промышленные концентрации (при сравнительно низких содержаниях, но больших запасах) в железорудных месторождениях различных формаций	+++K Значительные концентрации в зонах окисления и корах выветривания в пределах сульфидных месторождений и пород, обогащенных сульфидами и органикой)	+++K Главнейшие концентрации серебра в виде собственных месторождений; в качестве примеси в сульфидных минералах свинца, меди, цинка и др.	+++K Концен Значительные концентрации серебра в породах, обогащенных органикой (сланцы и др.). Одна из важнейших форм его концентрации (для ближайшего будущего)

золота будет тем выше, чем большее количество серебра зафиксировано в сульфидных минералах, возникших синхронно с ними. В сульфидных месторождениях многих рудных месторождений мира отмечается четкая зональность в распределении серебра — его содержание, как правило, увеличивается от больших глубин к поверхности, а по минералам — от ранних к более поздним.

Так, в медно-молибденовом месторождении Кальмакыр содержание серебра составляет (от более ранних сульфидов к поздним): в пирите — около 36 г/т (из 30 проб), в халькопирит-

те — 65 (из 20), в сфалерите — 110 (из 4), в галените — 530 г/т (из 6 проб). В тех же минералах, но на полиметаллических месторождениях Кургашинокан и Кумышкан содержание серебра соответственно (г/т): в пирите — 50 и 80, в халькопирите — 400 и 400, в сфалерите — 165 и 120 и в галените — 850 и 1400 г/т.

Характерно, что в этом же ряду минералов поведение золота противоположно серебру, естественно поэтому, что к близповерх-

Таблица 9

физико-химических системах

Нейтральное (атомарное)	Галогенофильное	Гидрофильное	Атмофильное
<p>++р ние</p> <p>В качестве аксессуарной примеси пород в условиях отсутствия халькофильных элементов</p>	<p>+++Р</p> <p>Фиксация серебра из водной среды галогенидами (С, В.) и его рассеяние в осадочных породах</p>	<p>• +++Р</p> <p>В растворенной форме серебро находится в азотнокислых, сульфатных и др. соединениях (атмосферные осадки с HNO_3, NH_4OH и др.)</p>	<p>+р</p> <p>Летучесть серебра связана с его нахождением в форме соединений с органикой, теллуром и др.</p>
<p>+++К трация</p> <p>Атомарное серебро в верхних частях серебряных месторождений, в собственно благородной формации серебряных руд, а также в условиях недостатка серы и галогенидов</p>	<p>+++К</p> <p>Возможность образования галогенидных соединений серебра (AgCl и др.) в значительных скоплениях в участках смешения сульфатно-азотнокислых вод с хлоридными</p>	<p>++к</p> <p>Возможность накопления растворенного серебра в локальных участках (с пересыщением растворов), а также из лечения его из рудничных вод</p>	<p>+к</p> <p>Возможность возникновения локальных концентраций серебра в результате его летучести из руд и пород, обогащенных органикой, теллуром и др.</p>

ностным частям многих подобных месторождений пробность золота резко падает с образованием электрума и даже кюстелита, а среди халькофильных минералов появляются сернистые соединения серебра.

Биофильное свойство проявляется у серебра чаще всего в породах, обогащенных органическим веществом, где оно содержится совместно с золотом и другими органомными элементами. В этой форме серебро находится как в рассеянии, так и образует крупные, а иногда уникальные концентрации (медис-

тые сланцы и песчаники, горючие сланцы, карбонатные и песчано-слюдистые породы, обогащенные органикой и т. д.).

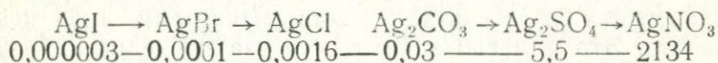
Тяготение серебра к органическому веществу частично обусловлено вхождением его в молекулу хлорофилла с замещением в ней магния. Отметим, что серебро тяготеет к органическому веществу обычно при наличии в системе серы, т. е. серебро в этом случае одновременно обладает и био- и халькофильными свойствами. В результате метаморфизма органического вещества серебро переходит в наиболее устойчивые соединения — сульфиды, а иногда в самородное (Бадалов, 1976).

Нейтральное свойство также характерно для серебра. В этой форме оно частично рассеяно в породах (особенно метаморфических), где возникает в результате распада сульфидных и других соединений. Эта форма устойчива при недостатке серы и хлора, но при наличии кислорода. Самородное серебро в виде мельчайших выделений и пленок образуется и при окислении богатых серебром сульфидов (галенита, блеклых руд и др.) в высокогорных условиях (Тезкуль в Карамазаре). Оно не менее характерно в качестве продукта распада твердого раствора, когда избыток серебра из блеклых руд и галенита, особенно в близповерхностных условиях, освобождается из них (Лашкерек, Карамазар). Местами подобное серебро образует концентрации.

Месторождения самородного серебра возникают в регионах, где сера в рудах отсутствует или ее не хватает даже для соединения с серебром. Образующиеся при этом руды представлены очень незначительным количеством сульфидов серебра, а основная его масса находится в самородной форме. В некоторых случаях вместе с серебром находится золото, что приводит к золото-серебряным и собственно серебряным месторождениям. По геохимической значимости равноценны содержания серебра и золота в соотношении более 16, т. е. при равной степени их концентрации в породах и рудах. В месторождениях серебра «благородной» формации оно возникает как первичный минерал из эндогенных растворов (в случае с карбонатами) или из коллоидных систем (в свободном кремнеземе), когда серебро, аналогично золоту, при его весьма значительной концентрации создает тончайшую вкрапленность в массе опала, халцедона или кварца. В некоторых случаях серебро находится совместно с золотом как в виде соединений (или, вернее, естественных смесей), так и раздельно.

Галогенофильное свойство у серебра проявлено наиболее резко в условиях природных систем, содержащих хлор. Это характерно для аридных зон, где серебро представлено в хлоридной форме в зоне окисления месторождений (Западный Узбекистан). Хлористое серебро — очень устойчивое соединение при отсутствии азотной кислоты, которая сравнительно легко растворяет его и переносит на большие расстояния. В предгорных и горных районах, где выпадает значительное количество

атмосферных осадков, обогащенных азотной кислотой и аммиаком (до 50 кг азота в год на каждый гектар), серебро в форме галогенидов обычно не сохраняется. Даже в условиях зон окисления сульфидных серебросодержащих месторождений высокие содержания серебра не отмечаются (Кургашинкан, Алтынтюпкан и другие), т. е. оно из них выносятся. Перенос серебра из рудных зон в азотнокислой форме должен приводить к образованию его галогенидных соединений в зонах смешения этих вод с грунтовыми, которые обычно являются хлоридными. Эти зоны окаймляют в предгорных частях рудные поля и районы и могут служить источником получения серебра. Подобный тип месторождения серебра установлен в США (Ватерлоо, штат Калифорния) в 1976 г. В Средней Азии он наиболее вероятен в предгорной части Карамазара — интереснейшей сереброносной провинции. Следует рекомендовать проведение специальных поисково-геохимических исследований для обнаружения скоплений хлоридов серебра таких рудных полей, как Лашкерекское, Алмалыкское, Канджольское и др. Для сравнения приведем растворимость солей серебра (грамм на литр воды):



Гидрофильное свойство проявляется у серебра в азотнокислых и сернокислых условиях, хотя и все остальные формы нахождения, как правило, проходят через жидкую фазу. Следует полагать, что участие азотной и серной кислот, особенно в корках выветривания, способствует выносу из пород и руд больших масс серебра, которое может быть извлечено из естественного раствора (рудничные воды — как в подземных выработках, так и в карьерах) путем осаждения его галогенидами (хлором).

Гидрофильным свойством в разной степени обладают все химические элементы. Для серебра оно наиболее контрастно проявляется в условиях химического разрушения месторождений с высокими его содержаниями. Следует учитывать, что только азотная кислота, почти независимо от степени ее концентрации, способна переводить в раствор любые природные формы его нахождения (от галогенидов и сульфидов до самородного). Способность азотной кислоты растворять серебро, почти не затрагивая золота, широко используется в технике. В природных условиях этот процесс приводит к повышению пробности золота в золотине, что нередко наблюдается в россыпных месторождениях. При этом пробность золота тем больше, чем меньше размеры золотин, т. е. чем больше свободная поверхность частиц, реагирующая с жидкой фазой.

Атмофильное свойство в природных условиях проявляется обычно через легколетучие формы нахождения серебра. Элементами, способствующими его улетучиванию, являются теллур, селен, сера, мышьяк, сурьма, ртуть и органическое веще-

ство. Серебро, оказавшееся либо в соединениях с этими элементами, либо совместно в породах и рудах, при повышенных температурах (за счет геотермического градиента, воздействия магматических и иных источников энергии) способно переходить в газовую фазу, из которой в благоприятных условиях (понижение температуры, контакты с породами-осадителями) может вновь перейти в твердое состояние. Данное свойство у серебра так же, как у многих других элементов (особенно металлов) ранее в геохимии не учитывалось.

Отметим, что в технологических процессах, особенно в металлургическом производстве, благодаря этому свойству определенная (иногда весьма значительная и даже полностью) часть серебра улетучивается в газовой фазе в атмосферу.

Золото

Золото считалось одним из наиболее изученных в природных условиях элементом. Однако систематическое его изучение показало, что многие стороны поведения золота в конкретных природных системах либо считались малозначимыми, либо вовсе не учитывались. Это привело к тому, что за последние 15—20 лет для золота совершенно неожиданно, т. е. без научно обоснованных предсказаний, были открыты не только новые минеральные виды, но и новые в геохимическом отношении типы его природных концентраций (с органикой в породах, с хлором в соленосных отложениях и др.). Эти и многие другие особенности поведения золота (как и других элементов) подтверждают положение о том, что любой элемент, приспособившись к системе, начинает проявлять ее свойства.

Мы приводим в обобщенном виде классификацию геохимических свойств золота по природным физико-химическим системам (табл. 10) с учетом распространенности и значимости каждого свойства в системах в зависимости от степени рассеяния или концентрации в различных состояниях вещества (твердом, жидком, газообразном и др.). Понятия о рассеянии и концентрации элементов не имеют конкретности, так как в некоторых случаях одни элементы извлекаются из содержаний, ниже кларковых, тогда как другие нередко не извлекаются даже из их собственных минералов (бор из турмалина, бериллий из везувиана и т. д.). В связи с этим разделение таблицы 10 на две части — рассеяние и концентрация — в значительной степени условно. Основным критерием отличия рассеяния от концентрации следует считать среднее содержание элемента в конкретной системе (твердой, жидкой и т. д.). Концентрация, как правило, является следствием различных процессов перемещения вещества при метаморфизме в эндо- и экзогенных условиях. Критерием оценки геохимической значимости элементов в природных системах следует считать степень их концентрации, т. е. величину отношения

содержания данного элемента в природном объекте (% или г/т) к его обычному рассеянию в земной коре или в конкретных породах, вмещающих оруденение. Элементы, имеющие наивысшую степень концентрации, обладают наибольшей геохимической значимостью.

Как это ни парадоксально, но геохимические свойства золота, в отличие от его аналитической химии (Бусей, Иванов, 1973), сравнительно слабо изучены, что, по мнению В. И. Вернадского (1922), связано с тем, что «в спешной погоне за золотом человек мало тратил времени и средств на познание его свойств».

По мнению А. А. Маракушева (1978), одновалентное золото по кислотно-щелочным свойствам резко отличается от трехвалентного, что приводит к образованию их отдельных парагенезисов. Золото, как и многие другие элементы с природной переменной валентностью, может обладать одновременно несколькими степенями окисления, и поэтому часто даже в единых кристаллических структурах многих минералов находятся совместно двух- и трехвалентное железо, марганец и другие элементы. Однако наличие в магнетите и большинстве темноцветных минералов изверженных пород железа и марганца в нескольких степенях окисления еще не означает, что они образовались из различных источников. Аналогичная картина и с золотом, которое может находиться одновременно в одно- и трехвалентном состояниях как в одном, так и в нескольких минералах, но в синхронном парагенезисе. В связи с тем, что любая природная система одновременно обладает и окислительными и восстановительными свойствами, в ней элементы могут располагать несколькими свойствами, выраженными в частном случае разными валентностями.

Так, весьма вероятно, что в кристаллической структуре свободного кремнезема кремний может замещаться алюминием и трехвалентным золотом, а заряды компенсируются за счет вхождения щелочных металлов и одновалентного золота. Этим, вероятнее всего, и объясняется постоянное тяготение золота к выделениям свободного кремнезема (кварц и др.).

Рассмотрим природные физико-химические системы, приводящие к концентрациям золота с различными геохимическими свойствами.

Сидерофильные свойства особенно резко проявляются у золота в условиях накопления железа, что характерно как для эндогенных (магматогенные, гидротермальные, метаморфогенно-ликвационные, контактовые, жильно-метасоматические и др.), так и для экзогенных (осадочные и др.) месторождений. Связи золота с железом могут быть разными — от интерметаллических (в металлической фазе — глубинные части Земли), через совместное образование минералов (синхронные примеси золота в минералах железа) вплоть до совместного накопления в осадочных породах (в озерах, болотах, на дне океанов и т. д.).

В результате метаморфизма пород и руд все формы нахождения элементов в них изменяются. Характер и степень изменения свойств элементов зависят от многих факторов — интенсивности метаморфизма, участия магматизма, гидротермальных растворов

Геохимические свойства золота в природных

Сидерофильное	Литофильное	Халькофильное	Биофильное
+++р	+р	+++р	+++р

Рассея

Центральные части Земли (железное ядро, метеориты), основные и ультраосновные породы, темноцветные минералы пород, осадочные породы	Резко щелочные условия в жидких системах—золото в коллоидном состоянии (гидроокислы). Переход от резко восстановительных условий к окислительным	Системы с сульфидной серой, рассеянной в различных породах, водах и газах. Тяготение элементов к сульфидам и их аналогам. Совместное нахождение сульфидов и органического вещества	Средство элементов к органическому веществу, рассеянному в породах и водах. Участие в жизни растений и животных, металлоорганические соединения
+++к	+к?	+++к	+++к

Концен

Системы с концентрацией железа—месторождения различного возраста и генезиса (от эндогенных до экзогенных). Первичное золото в них сидерофильное	Системы с резким изменением условий от восстановительных к окислительным. Освобождение кремнезема и затвердевание его конечных порций в резко щелочных условиях с образованием коллоидного кремнезема и золота	Системы с концентрацией сульфидов и их аналогов с возникновением халькофильных соединений золота как самостоятельно, так и при синхронной кристаллизации сульфидов, сульфосолей и их аналогов	Системы с локальной концентрацией органического вещества, обогащенного серой и мышьяком. Степень концентрации золота зависит от масштабов систем, ведущих к резко выраженной специализации органики в бассейнах
---	--	---	---

Примечание. +++—широкораспространенное свойство, ++—раср—частная, К—главная форма концентрации и к—частная.

с привнесением и выносом веществ из системы, наличия компонентов, располагающих свойствами элементов, и др. В железорудных системах без участия органического вещества в результате

метаморфизма образуются более устойчивые формы золота — нейтральное (атомарное) и халькофильное (при наличии серы и ее аналогов). Подобное золото обнаруживается (в связи с опробованием пробирным методом) в последние годы во многих же-

Таблица 10

физико-химических системах

Нейтральное (атомарное)	Галогенофильное	Гидрофильное	Атмофильное
+++р	++р	+++р	++р
<p>ние</p> <p>Системы с атомарными свойствами золота — сильно окислительные и восстановительные (без сульфидной серы и органики). Разложение всех других форм нахождения золота</p>	<p>Соленосные системы в твердом и жидком состояниях. Рассеяния в легко растворимых формах соединений с галогенидами</p>	<p>Системы в жидкой фазе при взаимодействии с твердой и газообразной. Золото находится в различных формах — катионной, анионной, коллоидной, тонкодисперсной и др.</p>	<p>Высокотемпературная система (магматизм, вулканизм, геотермический градиент и др.), а также наличие ртути, органич. вещества, теллура, селена и др.</p>
+++к	++к	++к	++к?
<p>трация</p> <p>Системы с недостатком серы и избытком кислорода. Наиболее характерны экзогенные (зоны окисления, коры выветривания) и осадочно-метаморфогенные условия</p>	<p>Системы с высокой концентрацией галогенидов и их активного участия в перемещении золота. Образование локальных концентраций в жидкой фазе</p>	<p>Высокие концентрации золота в жидкой фазе могут возникнуть в золоторудных м-ниях (воды, циркулирующие по рудным зонам, рудничные воды и т. д.), а также за их пределами</p>	<p>Системы, способствующие улетучиванию золота из соединений с органикой, ртутью, теллуrom, и вторичному накоплению</p>

пространенное и + малораспространенное; Р—главная форма рассеяния

лезорудных месторождениях мира. При грандиозных по масштабам запасов железных руд даже сравнительно низкие содержания в них золота (обычно до 1 г/т) представляют значительный инте-

рес. Следует полагать, что в ближайшие годы золото из железных руд будет извлекаться попутно, особенно при металлургической плавке (доменный цикл). По аналогии с пробирным анализом при доменной плавке золото наряду с серебром и элементами платиновой группы должно накапливаться на дне печи. В связи с неравномерностью распределения золота в железных рудах требуется специальная методика их опробования и обработки проб.

Сидерофильное свойство проявляется у золота как в рассеянии (Щербаков, 1967, и др.), при его тяготении к темноцветным минералам различных пород, так и в концентрации. Данное свойство для золота — одно из наиболее первичных, так как со связей его с железом начинается процесс накопления в глубинных частях Земли, а также при образовании осадочных месторождений железа.

Золото накапливается с железом в разных формах — от гидроокислов через окислы в сульфидах. Характерно, что моменты накопления золота нередко приурочены к условиям, когда железо находится в системе (иногда это сохраняется и в минералах) как в двух-, так и в трехвалентном состоянии. Это выражается в тяготении золота к амелисту, который образуется обычно в завершающие моменты кристаллизации кремнезема, в частом совмещении отложений золота и магнетита (как акцессорного в породах, так и рудообразующего в рудах месторождений), а также в халькопирите, в котором железо трех- и двухвалентное. Следует полагать, что именно такие условия, когда у элементов одновременно может проявляться несколько валентностей (окисление — восстановление), наиболее благоприятны для отложения золота из растворов.

Литофильные свойства выражаются у золота в том, что в определенных условиях оно способно находиться в жидкой фазе (реже в твердом состоянии — в виде окислов) в форме гидроокисных соединений — $Au(OH)$ и $Au(OH)_3$. Эти формы нахождения очень неустойчивы и золото проходит их в резко щелочных условиях. Наиболее характерна литофильность для золота в системах с избытком кремнезема (кварц-золоторудные прожилково-жилые системы разной степени сульфидности), которые обычно завершаются отложением метаколлоидного кремнезема (опал, халцедон, кварц) с коллоидным золотом. Подобное золото может сохраниться в коллоидном состоянии в газовой-жидких включениях, широко распространенных в кварце, халцедоне и опале. Литофильное золото легко переходит в раствор и, вероятно, по этой причине значительная часть его теряется в хвостах, так как не извлекается обычными методами.

Коллоидное золото, тяготеющее, как правило, к пересыщенным растворам кремнезема и обладающее литофильными свойствами, после затвердевания свободного кремнезема (сначала опал, затем халцедон и позже кварц) представлено частицами

самородного золота размером $0,Х—0,0Х$ мкм. О подобном химизме и механизме превращения могут свидетельствовать многочисленные факты приуроченности высоких содержаний золота к метаколлоидным скоплениям свободного кремнезема с наиболее характерной для них тонкополосчатой агатовой текстурой. При этом тонкодисперсное и видимое золото нередко концентрируется только в отдельных полосках. Коллоидное состояние рудообразующего раствора, особенно в завершающие фазы концентрации золота, подтверждают приполированные образцы руд из месторождения Кочбулак (рис. 3). Образец представлен типичным агатом, в котором, кроме полосчатого свободного кремнезема



Рис. 3. Тонкополосчатое чередование свободного кремнезема с редкой вкрапленностью пирита и полос с мелкими кристаллами пирита и блеклой руды.

М-ние Кочбулак. Ув. в 1,2 раза.

(опала и кварца), имеются полосы золотосодержащих блеклых руд и пирита, а центральная часть сложена блеклой рудой. Особенно характерно, что по периферии проходит тонкий слой опала, на котором располагается слой, местами сдвоенный, блеклой руды с мелкими кристаллами пирита. При детальном изучении выявляется, что тончайшая редкая вкрапленность пирита и блеклой руды находится почти в каждой из полос кварца или опала. Подобный механизм отложения вещества в литературе принято считать коллоидным, а продукты этого процесса — метаколлоидными. Признаки аналогичных явлений отмечаются во многих золоторудных месторождениях СССР и мира.

На другом образце (рис. 4) наблюдается следующее: в рудной жиле висячий бок представлен массивным крупнокристаллическим пиритом, а вся центральная часть и лежачий бок — тонкополосчатым кварцем, в котором отдельные полоски состоят из мелкозернистого пирита.

В момент затвердевания массы свободного кремнезема с полосчатой вкрапленностью мелких кристаллов пирита (до 1—2 мм) из висячего бока жилы выпал крупный осколок кубического кристалла пирита (0,8 см по ребру куба), который продавил почти на 1 см полосу кремнезема с пиритом. Следует полагать, что эти полосчатые образования ко времени обрушения осколков

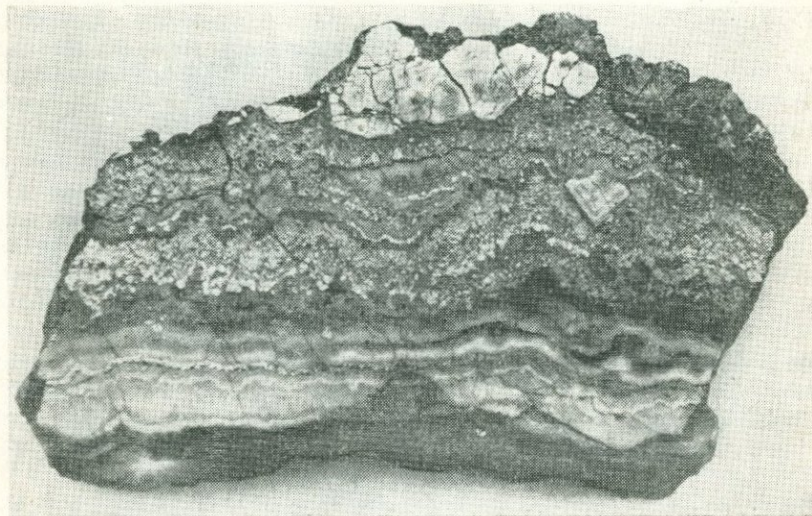


Рис. 4. Чередование полосок свободного кремнезема и мелких кристаллов пирита. Крупный кристалл зонального пирита (1 см) пронизывает прослойки кремнезема с мелким пиритом.

М-ние Кочбулак. Ув. в 1,1 раза.

крупных кристаллов пирита не были полностью затвердевшими, что и привело к продавливанию гелеподобной массы кремнезема. Травлением установлено, что крупный осколок кристалла пирита является монокристаллом и имеет зональное строение (зоны роста, параллельные растущим граням). Таким образом, процессы, приводящие к локализации свободного кремнезема, нередко с концентрацией в них тонкодисперсного и субмикронного золота, завершаются затвердеванием вещества из коллоидного состояния.

Халькофильные свойства золота выражаются в его способности к соединению с теллуrom, селеном, серой, мышьяком, сурьмой и висмутом. В зависимости от многих факторов (масштабность и химизм системы, концентрация сопровождающих

компонентов, особенно рудообразующих, температура, давление и др.) степень проявления халькофильности может быть различной — от слабой до образования резко выраженных по халькофильности соединений — селенидов, антимонидов, арсенидов и др. Халькофильность золота в большей степени проявляется не в образовании теллуридов и их аналогов (в некоторых случаях они могут иметь и практическое значение), а в синхронной кристаллизации с сульфидами и их аналогами. Так, в связи с халькофильностью золота могут возникать его соединения различной устойчивости: теллуриды, антимониды, висмутиды, селениды, сульфиды и арсениды. Среди новых возможных соединений золота с халькофильными свойствами следует отметить FeAuS , AuAsS , AuAs_2 , FeAuS_2 , Au_2S_3 , Au_2S , AuS_2 и др. Этим объясняется известная закономерная приуроченность высоких концентраций золота к минералам, содержащим мышьяк (Звягинцев, 1941; Линдгрэн, 1932; Хамрабаев, 1958 и др.).

Синхронность вхождения золота в халькофильные соединения подтверждается и тем, что в моменты зарождения кристаллов или стержней (это обычно центральные участки кристаллов) в них концентрируются максимальные содержания золота (до 3 кг/т и более), тогда как к периферии этих, обычно очень мелких (иногда размером до 1 мм), идеально ограненных кристаллов пирита, арсенопирита, реже халькопирита, галенита и других сульфидов и их аналогов содержания золота резко уменьшаются (Гаврилов, 1971 и др.). Подобное тяготение золота к сернистым соединениям неслучайно и объясняется проявлением в этих условиях резко выраженной халькофильности золота, которое осаждается в форме соединений, аналогичных (изо- и гомеоструктурных) минералу-хозяину (Бадалов, Поваренных, 1967; Войцеховский, и др., 1975; Уклонский, 1940). Халькофильность золота наиболее характерна для метакристаллов минералов, которые зарождаются и формируются в условиях метаморфизма пород и руд без привноса и выноса вещества. При подобном механизме кристаллизации зарождение сульфидных минералов сопровождается заимствованием из соответствующего объема вокруг зародышей (зона эффективного влияния и участия) всех элементов, обладающих халькофильными свойствами. Для месторождений «Карлин типа» (Wells, Mullens, 1973) установлена прямая зависимость содержаний золота и мышьяка в тонкодисперсном пирите (от 5 мкм и менее), находящемся в органическом веществе. Содержания золота в центральных частях пирита достигают 2500 г/т при 5% мышьяка. Концентрация этих элементов зависит от их содержаний в породе или руде, формы нахождения (с ней связана возможность перехода в раствор и миграция в зону роста кристаллов) и особенно от степени халькофильности. Следует полагать, что степень концентрации золота, которая в каждом конкретном минерале весьма различна и колеблется в значительных пределах, имеет определенный максимум, кото-

рый лимитируется только наличием золота в зоне влияния растущих кристаллов. В связи с этим очень часто наблюдается обратная зависимость между размерами кристаллов и общим содержанием в них золота (на всю массу кристаллов, а не только их центральные участки), количеством сульфидных минералов и содержанием в них золота. В отличие от механизма роста метакристаллов зарождение и рост сульфидов и их аналогов в условиях циркуляции рудообразующих растворов (образование жил и прожилков в зонах трещиноватости) сопровождается примерно равномерным распределением в них золота и других элементов-примесей. Комплекс характерных элементов-примесей в результате изменившихся условий и распада твердых растворов в каждом минерале создает микропарагенезисы строго определенных соединений. Способ кристаллизации минералов, несомненно, должен отразиться на возможности увеличения извлечения редких (обычно весьма ценных) элементов из минералов при их технологической обработке и металлургическом производстве.

В качестве примера определения степени проявления того или иного свойства приведем системы с халькофильными свойствами (Бадалов, 1971). Степень свойства определяется для геохимических пар элементов, совместно находящихся в концентрациях (табл. 11). Наиболее характерные пары: цинк — кадмий и цинк — индий в сфалерите, молибден — рений в молибдените, сера — селен и сера — теллур в пирите. Различная сила связи элементов с серой (степень халькофильности) обусловила отличие фактического среднего содержания элементов-примесей в рудных минералах-носителях или концентраторах (минеральные кларки, по В. В. Иванову, 1969) от теоретического, определенного по их кларковым содержаниям в земной коре. Отношение фактического содержания элемента-примеси к теоретическому показывает степень халькофильности элемента — если величина больше 1, то элемент более халькофилен по отношению к более распространенному (кадмий относительно цинка и др.) и наоборот. Кадмий более халькофилен, чем цинк в 2,6 раза, а индий оказался почти в 23 раза менее халькофильным, чем цинк, рений в 3,3 раза менее халькофилен, чем молибден, а в пирите селен более халькофилен, чем сера в 1,4 раза, теллур по сравнению с селеном в 34 раза, а по сравнению с серой — в 48 раз. При определении степени свойства мы исходим из того, что все эти элементы находились в динамическом равновесии во вмещающих породах и при образовании минералов-концентраторов имели равные возможности для создания своих концентраций, однако различия в степени свойства не позволили им сконцентрироваться в равной степени.

Неравномерное распределение золота в синхронных парагенезисах сульфидных минералов (пирит — арсенопирит, пирит — халькопирит и др.) также можно объяснить с позиции степени халькофильности золота, которое может замещать какой-либо

катион или анион в структуре минерала или создавать в них синхронные и изоструктурные минералу-хозяину собственные соединения (Бадалов, 1972).

Наиболее характерные минералы-концентраторы золота в сульфидных рудах — арсенопирит и халькопирит, средние содержания золота в них соответственно 1000 и 30 г/т.

В арсенопирите золото тяготеет к мышьяку (это глобальная закономерность золота по отношению к мышьяку) и поэтому, если в формуле арсенопирита $FeAsS$ мы заменим мышьяк золотом с той же степенью концентрации (примерно в 255550 раз), то получим в минерале около 1000 г/т золота, что отвечает обычному его содержанию при условии отсутствия видимых включений

Таблица 11

Халькофильные свойства элементов-примесей в некоторых сульфидных минералах

Геохимическая пара элементов	Кларк		Минерал-носитель или концентратор	Среднее содержание элемента-примеси, г/т		Отношение фактического содержания к теоретическому
	г/т	отношение		фактическое	теоретическое	
Цинк—кадмий	83 0,13	640	Сфалерит	2705	1050	2,6
Цинк—индий	83 0,14	593	Сфалерит	49	1130	0,043
Молибден—рений	1,1 0,0007	1570	Молибденит	114	380	0,3
Сера—селен	470 0,05	9400	Пирит	81	57	1,4
Селен—теллур	0,05 0,001	50	Пирит	81 34	57 1	1,4 34

в нем золота. В халькопирите золото тяготеет к меди (также глобальная особенность золота) и поэтому, если в формуле халькопирита $FeCuS_2$ заменить медь золотом с той же степенью концентрации (примерно в 7340 раз), то получим около 30 г/т золота.

Еще в 1941—1943 гг. И. Н. Масленицкий (1944) экспериментально в халькофильных условиях получил золотосодержащие пирит и пирротин, а также сульфид золота Au_2S_3 .

Таким образом, существуют связи между содержанием золота в сульфидных минералах и возможной формой его нахождения — в анионной форме оно замещает медь и мышьяк (в халькопирите в арсенопирите) в более высокой концентрации, чем при его осаждении в катионной (в пирите, галените, сфалерите и др.).

Биофильное свойство — одно из наиболее интересных у золота и для рассеяния и особенно для его концентрации. Для выявления и детального изучения биофильного золота тре-

буется специальная методика (Бадалов, 1978), в которой учитываются все особенности поведения подобного золота при различных видах исследований. Следует особо отметить, что само органическое вещество (животного или растительного происхождения), как правило, не концентрирует золото. По этой причине во всех изученных месторождениях каустобиолитов (уголь, горючий сланец, торф, нефть и т. д.) заметного увеличения содержания золота не происходит. Возможно, это объясняется отсутствием оптимальной методики его установления в связи с органическим веществом, так как подобное золото обладает резко выраженной летучестью. Однако известно немало случаев приуроченности сравнительно высоких содержаний золота к органическому веществу (Найбородин и др., 1972; Нис-Керзон, 1969 и др.). Уже выявлено несколько месторождений золота подобного типа (Попов, Лисий, 1974; Радтке, Скайнер, 1970 и др.). Сравнение и изучение концентраций золота с органикой в породах показывает, что в таких случаях наряду с органическим веществом в них присутствуют сера и мышьяк, содержание которых обычно коррелируется с золотом. В процессах метаморфизма подобных пород в них возникают метакристаллы пирита, арсенопирита и других сульфидов, которые являются концентраторами и носителями основной массы золота этих пород. Зависимость концентрации золота в связи с органикой в породах от содержания в них мышьяка и серы следует объяснять тесной геохимической связью между ними, так как присутствие мышьяка и серы в органогенной системе способствует их синхронному осаждению в форме различных сложных металлоорганических соединений, а также частично в виде комплексных халькофильных образований. Выявить и изучить эти сложные, малоустойчивые соединения затруднительно, потому что все они присутствуют в тонкодисперсных смесях, разделить которые обычными методами практически невозможно. Вероятно, кроме серы и мышьяка, в осаждении золота вместе с органическим веществом не меньшее значение имеют и другие элементы, входящие в комплекс биофильных,— серебро, медь, ртуть, свинец, ванадий, сурьма, висмут, молибден, вольфрам, селен, теллур, железо, кобальт и никель. Не случайно поэтому, что почти все указанные элементы совместно образуют концентрации в локальных участках водных бассейнов (мансфельдские медистые сланцы, горючие сланцы Средней Азии, месторождения Санта Люсия и другие на Кубе, «Карлин тип» в США и др.). Биофильные системы при наличии серы, селена и теллура, а также металлов одновременно являются и халькофильными, особенно в условиях метаморфизма.

В рассматриваемой проблеме большое значение имеет комплекс элементов, сопровождающий золото в породах и рудах в связи с органическим веществом (табл. 12). Среди комплекса биофильных или органогенных элементов наиболее интересны серебро, медь, ванадий, мышьяк и сера, которые предопределяют

поведение золота в процессах осадконакопления, диагенеза и метаморфизма пород. Каждый из элементов этой группы может находиться в породах одновременно в нескольких тесно взаимосвязанных формах. Совместное нахождение многих элементов с органическим веществом в породах и рудах отражается на методах диагностики всех форм нахождения золота, так как наличие легколетучих форм серы, мышьяка, органики и других элементов способствует летучести золота. По этой причине и только с учетом знания всех форм каждого химического элемента, находящегося совместно с золотом в породах и рудах (даже независимо от их присутствия в одних и тех же соединениях с органикой, серой и т. д.), можно рекомендовать количественное определение золота соответствующими методами. Особенно резко отражаются на свойствах золота такие элементы, как мышьяк, сера, а также органическое вещество.

Нейтральное (атомарное) свойство золота особенно резко проявляется при различных преобразованиях его других свойств: сидерофильного и халькофильного в условиях окислительной среды, а литофильного и биофильного — восстановительной. В связи с тем, что в верхней части литосферы (в условиях избытка кислорода) наиболее устойчиво самородное золото, оно и представляется нам более распространенным в природных условиях (Петровская, 1973), хотя очевидно, что и в условиях рассеяния и в концентрациях нейтральное золото составляет лишь небольшую часть от общего золота в природных системах.

Атомарное золото в зависимости от размеров частиц обладает различной растворимостью, летучестью, способностью создавать металлоорганические комплексы и др. Наиболее активной формой нейтрального золота является его атомарное рассеяние в породах. В результате различных изменений такое золото либо укрупняется на месте, либо, переходя в раствор, участвует в миграции, а иногда в концентрации.

Из природных минеральных образований самородное золото легче всего растворяется в жидкой ртути, образуя амальгамы. В условиях аллювиальных россыпей ртуть способствует укрупнению размеров золотинок за счет амальгамации многих зерен (Попенко, 1972). Самородное золото как минерал детально описано во многих монографиях, справочниках (Моисеенко, 1965 и др.). Следует особо отметить, что в собственно эндогенных месторождениях видимое золото встречается не очень часто и даже наблюдается определенная закономерность — чем крупнее месторождение, тем в нем меньше видимого золота и наоборот. Эта парадоксальная особенность поведения золота объясняется тем, что оно в таких месторождениях (кварц-золоторудные с различной степенью сульфидности) концентрируется либо совместно с сульфидами, либо в завершающие моменты затвердевания последних порций кремнезема, в котором образует максимальные

Геохимические особенности комплекса химических элементов, парогенных золоту, в породах и рудах, обогащенных органическим веществом (на примере Западного Узбекистана)

Элемент и его кларк, г/т	Пределы содержаний и среднее (в скобках)	Формы нахождения, отношение к золоту, методы определения и их достоверность
Золото (0,0043)	0,х—20,0 г/т (≈4—5)	Важнейшие формы нахождения—самородное (от субмикронного, дисперсного до мелких самородков), халькофильное (с селеном, теллуrom, сурьмой, мышьяком и др. и синхронное—в сульфидах), биофильное (с органическим веществом), сидерофильное (в темноцветных минералах) и гидрофильное (легкорастворимые формы). При связи с органикой лучший метод—атомно-абсорбционный.
Серебро (0,07)	0,х—100,0 г/т (20—25)	В основном в связи с золотом (пробность 800—900) при среднем $Au/Ag \approx 4—10$. Часть серебра—примесь в сульфидах (пирите, арсенопирите и др.), собственные минералы серебра (сульфидов и их аналогов, галогенидов и др.), в связи с органикой; гидрофильное (легкорастворимое), а также самородное. Диагностика разными методами.
Мышьяк (1,7)	100—10000 г/т (≈3000)	Характерные формы: халькофильная (арсенопирит, блеклые руды и примеси в сульфидах); биофильная с органикой (до 0,0—0,х%), литофильная—кислородные соединения (скородит и др.). Очень тесная связь мышьяка с золотом, что мешает его количественному определению.
Медь (47)	10—700 г/т (≈400)	Формы нахождения: халькофильная (халькопирит, блеклые руды и примесь в сульфидах), сидерофильная (в темноцветных минералах), литофильная (в кислородных соединениях), биофильная (с органикой), гидрофильная (легкорастворимые формы). Содержание меди в 8—10 раз выше кларка в связи с органикой. Тесные связи золота с медью через органику и серу.
Ванадий (90)	10—400 г/т (≈100)	Формы нахождения: биофильная (с органикой), халькофильная (сернистые соединения и примесь в сульфидах) литофильная. С органикой в породах сопровождается золотом, селеном и др. Тесные связи ванадия с золотом через органику. Содержание в породах ванадия в 2—4 раза выше кларка, а с органикой до 10—20.
Сурьма (0,5)	100—30000 г/т (≈400)	Формы нахождения: биофильная (с органикой), халькофильная (антимонит, блеклые руды и примесь в сульфидах) и литофильная (кислородные соединения). Сурьма часто сопровождается золотом. При обжиге сурьма способствует улетучиванию золота.

Элемент и его кларк, г/т	Пределы содержания и среднее (в скобках)	Формы нахождения, отношение к золоту, методы определения и их достоверность
Углерод (230)	До 10% и более ($\approx 0,5-2$)	Органическое вещество—важнейший фактор концентрации золота в экзогенных условиях (обычно при наличии одновременно мышьяка и серы). Формы связи золота с органикой обусловлены метаморфизмом пород. От степени связи золота с органикой зависит его летучесть при анализах.
Сера (470)	До 3—4% ($\approx 0,2-0,5$)	Важнейшие формы нахождения: биофильная (в соединении с органикой), халькофильная (сульфиды и др.), литофильная (сульфаты и др.) и атмофильная (летучая). При нахождении с золотом оно частично улетучивается при анализе с нагревом пробы.
Вольфрам (1,3)	До 0,xx% ($\approx 0,00x$)	Формы нахождения: с органикой в породах (биофильное), в кислородных соединениях как терригенного, так и метаморфогенного происхождения. Нахождение с органикой в породах свидетельствует о синхронности их накопления (шеелит-золоторудные метасоматиты и жилы).

концентрации из коллоидного состояния (размеры золотин в пределах микронов и менее). Обе формы золота, как правило, микроскопически не устанавливаются.

Необходимо подчеркнуть также, что в эндогенных условиях золото почти никогда не образует крупных самородков. Это связано с особенностями метасоматических и прожилково-жильных систем. Все известные самородки обнаружены в основном в древних и современных россыпных месторождениях или корях выветривания месторождений, т. е. в результате медленного укрупнения (в течение десятков, а иногда и сотен миллионов лет) как в процессе естественного роста из растворов, так и амальгамации. Для образования крупных самородков в жильных системах необходимы огромные объемы воды, чего в природных условиях представить невозможно. Наиболее вероятно, что в природных физико-химических системах количество воды в качестве растворителя всех компонентов сравнительно невелико, так как фактически концентрация элементов и их кристаллизация или затвердевание происходят, как правило, не из истинных растворов, а из пересыщенного коллоидного состояния. Для последнего наиболее характерны метаколлоидные текстуры и структуры пород и руд, которые в последние годы (в результате специальных исследований) обнаруживаются почти во всех известных золоторудных месторождениях. Имеется немало примеров явно метаколлоидного происхождения золотых руд с тонкополосчатой текстурой (чередование сульфидов и сульфосолей с золотом и свободным

кремнеземом в рудах с агатовой текстурой или продавливание полос с сульфидами и золотом осколками крупных кристаллов пирита и др.).

Растворы пересыщаются при значительной длительности (во времени) становления и развития рудообразующих систем, когда в относительно замкнутых условиях при слабой циркуляции воды возможно накопление в них все больших концентраций вещества, вплоть до коллоидного состояния. Механизм и химизм этих процессов требуют специального рассмотрения (частично они изучены Г. Л. Поспеловым, 1973). Одной из возможных причин образования золотин с определенной пробностью и закономерностями их тяготения к минералам-концентраторам является то, что содержание серебра в золотине при отсутствии или слабо выраженном метаморфизме руд определяется изначально его наличием в данном количестве в конкретной минеральной форме. Вероятно, существовавшие в момент рудообразования неустойчивые формы нахождения золота и серебра в виде их совместных соединений с серой, селеном, теллуром, сурьмой, висмутом и мышьяком позже, в результате их распада и укрупнения размеров обособившихся выделений золота и серебра, дают в каждом конкретном случае определенную пробность золота. Так, при распаде минерала петцита (Ag_3AuTe_2) должно образоваться включение с отношением серебра к золоту как 3:2, т. е. с пробностью около 400—450. Чем выше содержание серебра в золоте, тем легче оно при метаморфизме обособляется от золота; пробность золота в таких случаях находится в пределах 500—600. При распаде других соединений золота и серебра образуются выделения с соответствующей пробностью. Следует полагать, что при образовании выделений золота серебро в них поступает не из сульфидного минерала, в котором оно может находиться в очень высоких концентрациях (до 27—30% в блеклых рудах и до 1% в галените) в соединениях с серой, теллуром, а непосредственно из его халькофильных соединений с золотом. Серебро, как элемент более халькофильный, чем золото, менее подвержено переходу в нейтральное состояние. Возможно, именно распадом неустойчивых соединений золота и серебра объясняются отмечающиеся закономерности распределения золотин по их пробности в различных сульфидных минералах и особенно случаи аномально низкой пробности включений золота в некоторых сульфидах.

Галогенофильные свойства у золота проявляются при наличии в свободной активной форме галогенидов, из которых для золота особое значение имеет хлор. Изучение состава газовой-жидких включений в кварцах ряда золоторудных месторождений показало, что важнейшим их компонентом являются хлориды (в растворе, а иногда и в твердой фазе), а содержание золота в них достигает десятков, а возможно, и сотен граммов на тонну. Несомненно, хлоридная обстановка способствовала переходу золота в раствор. Как полагают многие исследователи,

именно в хлоридной форме и происходит перенос золота в растворах, а осаждается оно только при резкой смене условий, когда в результате распада хлоридов золото способно концентрироваться либо в сульфидах и их аналогах (реже создавать обособленные соединения с теллуrom и др.), либо создавать метаколлоидные сгустки и скопления (некоторые из таких локальных скоплений, называемых гнездами, столбами или бананцами, концентрически зонального строения с максимумом концентрации золота в центральных частях имеют сравнительно большие общие запасы золота).

Основные источники галогенидов — соленосные осадочные толщи, вовлекаемые в эндогенные процессы при магматизме и метаморфизме (Павлов, 1971). Роль галогенофильности золота еще очень слабо учитывается в его геохимии, хотя хлор, очевидно, является важнейшим из элементов, которые способны переводить в раствор золото, а затем концентрировать его в локальных участках. По отношению к галогенидам золото резко отличается от серебра, своего постоянного спутника в природе. Если хлориды золота — наиболее легко растворимые соединения, то галогениды серебра (особенно бромиды и иодиды) наименее растворимы. Исходя из этих соображений, можно предположить, что все геохимические особенности совместного нахождения золота и серебра в различных типах природных концентраций (отношение серебра к золоту в осадочных породах, рудах, пробность золота, нахождение различных минеральных форм золота и серебра и др.) в значительной степени обусловлены наличием в конкретных физико-химических системах галогенидов и их ролью в осаждении или переносе этих элементов. Возможно, этим обусловлено наличие в некоторых месторождениях только высокопробного золота (более 850), тогда как в других, наоборот, возникают золото-серебряные руды и даже собственно серебряные месторождения. Так, преобладание серебра над золотом или их равные количества в руде (с образованием кюстелита и электрума) может свидетельствовать об очень слабом участии галогенидов в становлении рудообразующей системы, что позволило серебру оказаться совместно с золотом или обособленно создать концентрации. В случае отсутствия или сравнительно низких (по отношению к золоту) содержаниям серебра в рудах месторождений (при отношении золота к серебру более 1, а иногда 4—5 и даже 10) серебро, участвующее во всех природных процессах, и в частности в образовании концентраций золота, было зафиксировано в галогенидной форме. Ранее мы отмечали (Бадалов, 1964), что подобные концентрации серебра как экзогенного, так и эндогенного происхождения будут выявлены в ближайшем будущем. Концентрации экзогенных галогенидов серебра, предсказанные автором еще в 1960—1965 гг. при рассмотрении роли атмосферного азота в переносе серебра из зон окисления серебряносодержащих месторождений, только в последние годы подтвер-

дильсь обнаружением в США нового типа галогенидных месторождений серебра в молодых озерных отложениях (Watson, 1977; Щеглов, 1978).

Таким образом, галогенофильность золота имеет огромное значение не только в рассеянии золота, но и в значительной степени способствует образованию как обособленных его концентраций, так и совместному их нахождению в различных соотношениях, вплоть до возникновения собственно серебряных месторождений.

Наиболее характерный пример участия хлора в эндогенных процессах выявлен на медно-молибденовых месторождениях Алмалыка (Бадалов и др., 1976), где в 1975 г. установлен новый тип медного оруденения (неизвестный ранее в мире) — скопление меди в форме валлериита, возникшего в синхронном парагенезисе айоваитом ($Mg_4(OH)_8 \cdot FeO \cdot Cl \cdot 2,4H_2O$). Примечательно, что в данной сульфидно-галогенидной руде серебро и золото практически отсутствуют (в пределах чувствительности пробирного и спектрального анализов), что свидетельствует об особой роли хлора в одном случае (для серебра) для фиксации элемента в начале процесса с участием хлора, а в другом (для золота) — его миграции из галогенидной зоны в более верхние участки рудообразующей системы. Характерно, что в данной хлоридной обстановке даже сульфид меди валлериит не содержит серебра и золота, т. е. серебра уже не осталось в растворе, а золото еще находилось в наиболее легкорастворимой хлоридной форме. Более детальные исследования геохимии галогенидов помогут уточнить многие вопросы поведения золота, а также его парагенезисов с сопутствующими элементами.

Гидрофильные свойства у золота проявляются в жидкой фазе и, как правило, способствуют его рассеянию. Однако имеется немало примеров повышенных содержаний золота в подземных водах, реках и на отдельных участках морей и океанов. Растворимость его зависит от формы нахождения, но в большей степени — от размеров выделений. Гидрофильность любого элемента, в том числе золота, определяется также типами вод, которых, по В. И. Вернадскому (1960), более 400. Каждый тип обладает своими особенностями в отношении золота, что нередко приводит к концентрациям золота и его спутников в необычных для него условиях. Возникновение различных типов вод связано с составом природных систем (породы, вмещающие оруденение, и т. д.). Следует полагать, что в природных условиях огромное значение имеют не столько различные типы вод, сколько возможности их взаимодействия (смешение в глубинных и поверхностных условиях). Последнее нередко является одной из главных причин образования локальных концентраций (граничные зоны между разными природными системами, где возникают экраны для осаждения одних и миграции других элементов). Гидрогеохимия золота (Голева, 1972) рассматривает многие особен-

ности поведения золота в растворах, образование ореолов золота в связи с его коренными концентрациями, формами нахождения золота в жидкой фазе и т. д. Необходимо отметить, что в самой жидкой фазе в виде раствора золото может находиться в различных формах (катионное, анионное, коллоидное и др.). Детальное изучение всех особенностей геохимии гидрофильного золота будет способствовать более объективной оценке его аномалий, а также разработке возможностей его наиболее полного извлечения (всех форм золота из различных вод).

Атмофильное свойство известно у золота уже сотни лет (Моисеенко, 1979), однако в геохимии этого элемента оно практически не учитывалось. Золото так же, как любой другой химический элемент обладает способностью к улетучиванию, т. е. к переходу в газовую фазу. Степень летучести зависит не столько от самого элемента, сколько от тех условий, в которых он оказался. Так, если атомарное золото в обычных условиях обладает незначительной летучестью, то в соединениях или при синхронном парагенезисе с теллуrom, ртутью, селеном, сурьмой, органическим веществом, мышьяком и некоторыми другими элементами оно способно к резко повышенному улетучиванию. Степень летучести золота зависит в основном от степени связи его с этими элементами (соединение или совместное нахождение и т. д.), размеров выделений золота и его соединений, температуры и давления в системе и др. Степень летучести золота почти не учитывается и при различных аналитических определениях, что нередко приводит к резко заниженным результатам.

Так, если в каких-либо методах исследований пробы с золотом нагреваются (пробирный, атомно-абсорбционный, золото-спектральный и др.), то всегда следует учитывать возможность улетучивания золота, которая будет зависеть от температуры нагрева или обжига пробы. К сожалению, ни один аналитический метод определения золота так же, как и существующие технологические схемы обогащения руд и извлечения из них ценных элементов (особенно золота) не завершаются полным балансом вещества — от пробы руды до конечных «хвостов» производства с учетом всех получаемых продуктов и промпродуктов, твердой, жидкой и газовой фаз, возникающих или участвующих в этих процессах, и т. д. Поэтому нельзя представить картину полного цикла и выявить все причины потерь золота.

Для определения истинных количеств золота в пробах руд и пород, содержащих в той или иной степени летучие формы золота, для каждого типа руд следует (в первую очередь для золота, находящегося с органическим веществом, мышьяком и другими элементами) разработать наиболее оптимальную схему взятия и обработки проб, а также использовать для установления золота метод, который может гарантировать наименьшие его потери в процессе подготовки проб и самого анализа. Наиболее целесообразно применять атомно-абсорбционный анализ с некоторыми

его изменениями — желательно резко уменьшить предварительный нагрев проб от 700—800 до 300—350°, как при обычной схеме, твердые остатки от растворения необходимо сохранять для установления в них оставшегося золота, желательно улавливать газовую фазу, возникающую при нагреве.

В идеализированной схеме-модели процессов образования природных концентраций золота (табл. 13) показано, как изменяют-

Идеализированная схема-модель процессов образования природных веществ

Метаморфизм

сингенез	диагенез	начальных фаций (слабый)
<p>Осадочные породы литовые и песчаные с органическим веществом и комплексом биофильных элементов — Au, Ag, Cu, V, As, S, Sb, и др. Важнейшие формы их нахождения — металлоорганические соединения; частично образование метакolloидных или тонкодисперсных выделений сернистых соединений. Разделение серебра от золота: серебро осаждается у береговой линии в галогенидной форме, а золото — частично в шельфовой зоне с органическим веществом, а в основном с глинистым вдали от берега</p>	<p>Превращение рыхлых осадков в плотные породы. Освобождение из осадков основной массы воды и газов. Часть серы участвует в образовании сульфидов. Связи биофильных элементов с органическим веществом в процессах диагенеза сохраняются для большинства элементов. Степень связи только для части элементов усиливается (ванадий, редкие щелочи, сера, фосфор и др.), для большинства ослабевает. Перемещение рудного вещества с образованием локальных концентраций не отмечается</p>	<p>Образование антраксолита из части органического вещества. Начало кристаллизации метакристаллов сульфидных минералов (пирита, пирротина, арсенопирита, халькопирита, галенита, сфалерита и др.), являющихся концентраторами золота, селена и других элементов биофильного комплекса. Отмечаются признаки локального перемещения вещества (кремнезема, щелочей, золота и др.) с образованием отдельных кристаллов или их скоплений, а также мелких прожилков кремнезема за счет его освобождения из пород при их метаморфизме. Значительная часть золота сохраняет геохимическую связь с органическим веществом (биофильное). Сохраняются также все признаки первично-осадочного происхождения пород</p>

ся свойства золота в зависимости от условий осадконакопления, диагенеза и особенно фаций метаморфизма пород, обогащенных органическим веществом.

Наиболее интересно в данной схеме то, что начальные (слабые) фации метаморфизма пород почти не изменяют первоначальной биофильной формы нахождения золота в связи с органическим веществом (металлоорганическое соединение). Метаморфизм следующих, средних, фаций метаморфизма приводит к переходу золота в сульфидные минералы (пирит, арсенопирит и др.), т. е.

к халькофильности золота. При наиболее интенсивных фациях метаморфизма золото освобождается и от сульфидов и переходит в основном в самородное состояние.

Таким образом, геохимические свойства золота обусловлены изменением параметров физико-химических систем, в которых оказалось золото. Следует учесть, что, хотя во многих золоторудных месторождениях в сланцевых толщах имеются участки с раз-

Таблица 13

концентраций золота в породах и рудах, обогащенных органическим

пород	средних фаций	интенсивных фаций
	<p>Образование керита и шунгита. Возникновение линзующих кварцевых тел, согласных с напластованием пород (метаморфогенных кварц) и с локальной концентрацией в них золота. Средние масштабы и интенсивность изменения пород. Золото теряет связи с органическим веществом и обособляется в виде собственных халькофильных минералов или в примесной форме в сульфидах (арсенопирите, пирите и др.), т. е. золото в основном находится в халькофильных формах. Содержание золота в сульфидах зависит от золотоносности органического вещества. Для распределения золота в сульфидах характерно:</p>	<p>Геохимические связи золота с органическим веществом полностью исчезают. Органика частично сохраняется в форме графита или превращается в CO_2 (окисление) с осветлением пород и увеличением в них содержания сульфидов. Пространственное обособление золота от графита. Образование согласно секущих и секущих жильных тел в пределах горизонтов или свит, напоминающих гидротермальные образования. Значительные масштабы и интенсивность преобразования пород. Резко выраженные метасоматические изменения пород. Золото практически находится в свободном виде — самородном с различными размерами зерен (от субмикронных до мелких самородков)</p>
	<p>а) резкое уменьшение содержаний от центральных частей метакристаллов к периферии: б) обратная зависимость содержания золота от размеров его кристаллов и от их общего количества на единицу объема; в) прямая зависимость содержания золота от количества мышьяка в породах и сульфидных минералах</p>	

ными фациями метаморфизма, приводящими к различным формам нахождения золота — от металлоорганической до самородной, однако, как правило, резко преобладает одна. Это приводит к важнейшей роли одной из форм нахождения золота.

Золото изолировано от других элементов в природе не существует. В связи с этим для полноты картины изменения геохимических свойств золота в конкретных природных условиях следует одновременно и в теснейшей увязке с золотом рассмотреть поведение и тех элементов или компонентов систем, без которых

золото не может создавать свои локальные концентрации. Таким образом, проблема заключается в изучении единых породо- и рудообразующих парагенезисов элементов, возникших, как правило, из одних источников. В результате подобного рассмотрения устанавливаются геохимические связи между золотом и кремнеземом в щелочных средах, возникших в процессе преобразования различных силикатных пород (Бадалов, 1977), между золотом и серой и мышьяком в породах, обогащенных органическим веществом, и др. Только при рассмотрении геохимии комплекса элементов можно ближе подойти к решению генетических вопросов, которые способствуют выявлению новых перспектив конкретного оруденения в соответствующих природных системах.

При сравнении геохимических свойств золота выявлено, что известные в настоящее время месторождения составляют лишь часть большого комплекса возможных новых типов его природных концентраций.

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ II ГРУППЫ ТАБЛИЦЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

В данной группе наибольшее значение в рудообразовании имеют цинк, кадмий и ртуть, которые нередко образуют совместные концентрации (особенно кадмий с цинком).

Цинк

Представлен пятью стабильными изотопами — 64, 66, 67, 68 и 70, распространенность которых в земной коре соответственно составляет (%): 48,89; 27,81; 4,11; 18,57; 0,62. Протоизотопом является изотоп 66.

Среднее содержание цинка в земной коре — 0,0083%. В гидросфере — $4 \cdot 10^{-6}\%$, в биосфере — 10^{-4} , в метеоритах — 0,014. В горных породах земной коры и в метеоритах цинк содержится в близких количествах — от $3 \cdot 10^{-3}$ до $8 \cdot 10^{-3}\%$, и только в основных породах его содержание составляет $1,3 \cdot 10^{-2}\%$. В осадочных породах содержание цинка равно его кларку для земной коры. В изоморфных рядах В. И. Вернадского (1910) цинк помещен в IX ряд вместе с магнием, марганцем и железом. Вероятно, это наиболее характерная черта геохимии цинка, особенно для его состояния рассеяния в породах. Цинк так же, как свинец при сравнительно низком кларке образует огромные по масштабам концентрации, относящиеся к различным генетическим группам, — от осадочных до гидротермальных. В концентрациях цинк редко обособляется от других металлов, сопровождающих его как в рассеянии, так и в месторождениях. Чаще всего цинк находится совместно со свинцом, медью, серебром, кадмием, индием и другими редкими элементами.

В существующих геохимических классификациях цинк попадает главным образом в группу халькофильных элементов, хотя отмечаются также его биофильность и литофильность, а по В. И. Вернадскому (1910), он относится к циклическим элементам.

У цинка особенно резко проявляется все разнообразие геохимических свойств — от сидерофильности до гидрофильности (табл. 14).

Сидерофильное свойство у цинка выражено особенно резко для условий его рассеяния в породах в связи с наличием в них железа и магния. По этой причине почти весь цинк находящийся в изверженных породах, приурочен к темноцветным минералам, в которых замещает закисное железо и магний. Естественно, что содержание цинка в минералах - концентраторах обратно пропорционально их количеству в породах. При очень малых содержаниях темноцветных минералов, особенно в породах кислого состава и пегматитах, возникают собственно цинковистые разновидности минералов группы магнетита — шпинели (франклинит, гранит и др.). В частных случаях сидерофильный цинк, освобождающийся при процессах метасоматоза, может создавать локальные концентрации. Характерно, что и в условиях эндогенной концентрации железа совместно с ним нередко находится цинк.

Таблица 14

Геохимические свойства цинка, кадмия, ртути, магния и кальция в природных физико-химических системах

Элемент	Состояние вещества	Сидерофильное	Литофильное	Халькофильное	Биофильное	Нейтральное	Галогенофильное	Гидрофильное	Атмофильное
Цинк	Рассеяние Концентрация	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +
Кадмий	Рассеяние Концентрация	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +
Ртуть	Рассеяние Концентрация	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +
Магний	Рассеяние Концентрация	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +
Кальций	Рассеяние Концентрация	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +

Следует полагать, что в соответствующих благоприятных условиях цинк может создавать локальные концентрации в крупномасштабных железорудных месторождениях, приуроченных к вмещающим породам, обогащенным железом. Таким образом, за счет цинка, рассеянного в железистых минералах пород, возможны образования его промышленных концентраций.

Литофильное свойство проявляется как в экзогенных, так и в эндогенных условиях. Важнейшим фактором системы является отсутствие халькофильных элементов (серы, селена и теллура).

Обладая этим свойством, цинк рассеивается в геосферах Земли: в твердом состоянии замещает магний, железо, марганец и другие элементы в кислородных минералах различных пород; в жидком — в растворенной форме в виде солей различных кислот и в газовом — летучие формы кислородных соединений цинка. Кислородные минеральные формы цинка широко развиты в зонах окисления полиметаллических месторождений, где иногда имеют промышленное значение. Наиболее характерные и устойчивые соединения цинка — смитсонит, каламин, виллемит, соконит, цинковистые серпентиниты и др. Одной из особенностей поведения цинка в зоне окисления является образование его минералов по «правилу полярности» В. Н. Лодочникова, т. е. в карбонатной среде возникают главными образом силикаты цинка, а в силикатной среде — карбонаты. Например, в Алмалыкском рудном поле в полиметаллическом месторождении Кургашикан, расположенном в толще карбонатных пород доломитового состава, цинк представлен в основном ортосиликатом — каламином, тогда как в медно-порфировых месторождениях, находящихся в массиве сиенито-диоритов, он находится в карбонатной форме (смитсонит, розазит). В эндогенных условиях рудообразования цинк при отсутствии в системе сульфидной серы, естественно, образует собственные минеральные формы или входит в виде примесей в кислородные соединения других элементов. Так, на месторождении Франклин (США, штат Нью-Джерси) при полном отсутствии сульфидных минералов (Palace, 1935) цинк оказался в форме франклинита (магнетит, в котором закисное железо замещено цинком). В других случаях цинк входит в пироксены, амфиболы и другие магнезиально-железистые минералы.

Литофильное свойство цинка особенно широко представлено в осадочных породах карбонатного состава, в которых цинк изоморфно замещает магний, иногда в резко повышенных концентрациях. В последующих процессах метаморфизма цинк из доломитов участвует в рудообразовании и создает весьма значительные концентрации в виде месторождений стратиформного типа. В некоторых случаях смитсонит является породообразующим минералом песчанистых пород, который образует необычные месторождения литофильного цинка.

Таким образом, литофильное свойство цинка — одно из важнейших как для его рассеяния, так и для возникновения весьма значительных по масштабам концентраций.

Халькофильное свойство — одно из главнейших для цинка, особенно для образования его промышленных концентраций.

В состоянии рассеяния халькофильный цинк представлен в породах различного состава, возраста и происхождения как в виде собственных сульфидных соединений (сфалерит, вюрцит и др.), так и элемента-примеси в других сернистых соединениях (пирите, марказите, халькопирите и других минералах). Вторая форма нахождения цинка в породах более распространена и связана с тем, что в процессе зарождения и роста сульфидных соединений цинк, обладающий халькофильностью, в значительной степени концентрируется в них. В зависимости от степени халькофильности элементы-примеси могут либо полностью концентрироваться в центральных частях подобных метакристаллов, либо равномерно распределяться во всем объеме образованных кристаллов. В некоторых случаях цинк в виде мелких кристаллов сфалерита и вюрцита рассеян в различных породах, обогащенных обычно органическим веществом. Примерами подобной формы нахождения являются угли, особенно молодого возраста, в которых все халькофильные элементы приурочены к конкрециям пирита и марказита (Ангренское месторождение и др.); карбонатные породы черного цвета (часто также молодого возраста), в которых встречается тонкая вкрапленность сфалерита (юго-западные отроги Гиссарского хребта вблизи месторождения Хандиза), и другие.

Наличие пород, первично обогащенных цинком, представленным в настоящее время вкрапленностью сфалерита, служит индикатором потенциальной возможности возникновения промышленных месторождений.

В условиях концентраций цинк в виде сфалерита образует наиболее значительные по масштабам месторождения. В этих месторождениях он редко дает монометалльные концентрации, а чаще всего находится совместно со свинцом, серебром, медью, железом, кадмием, золотом и другими элементами. Следует отметить, что степень халькофильности цинка значительно ниже, чем свинца, что устанавливается следующим образом: цинк и свинец находятся в породах в динамическом равновесии в отношении примерно 6:1. При образовании концентраций из рассеяния все элементы в принципе имеют равные возможности. Однако реализация их зависит от степени халькофильности элементов. Исходя из статистики по большинству свинцово-цинковых месторождений мира, отношение цинка к свинцу от 6:1 в породах изменяется до 1,5—2,1, т. е. цинк концентрируется в значительно меньшей степени (4—6 раз), чем свинец, т. е. примерно во столько же раз цинк менее халькофилен, чем свинец. Практически это означает,

что, если свинец полностью переходит из рассеяния в концентрацию, то доля цинка, оказавшаяся в концентрации, составляет от 20 до 40%, а все остальное остается в породах в литофильной и других формах. Величина отношения цинка к свинцу в концентрациях (в частном случае месторождениях) также служит индикатором степени халькофильности самой рудообразующей системы. С увеличением степени халькофильности систем должна, естественно, увеличиваться величина отношения цинка к свинцу в рудах. По этой причине в пределах единых крупномасштабных рудообразующих систем в распределении минералов цинка и свинца нередко отмечается зональность — от резкого преобладания цинка над свинцом до почти монометалльных свинцовых руд. Это особенно характерно для колчеданных руд, а также полиметаллических как скарновых, так и жильного типа.

В связи с халькофильностью цинк очень часто концентрируется в таких минералах, как блеклые руды и другие сложные сульфосили. В отличие от других металлов, цинк в виде сфалерита легче поддается процессам метаморфизма в рудах. При этом возникают апурдные (вторичные по отношению к руде) жилы и прожилки сфалерита, который по сравнению со сфалеритом самих руд имеет более светлую окраску (бесцветный, желтый, красноватый), обусловленную самоочисткой минералов от примесей, сопровождающей, как правило, все процессы переотложения и перемещения вещества.

Биофильное свойство также весьма характерно для цинка. В биофильной форме цинк широко рассеян во всех породах, обогащенных органическим веществом. В частных случаях цинк совместно с комплексом биофильных элементов создает уникальные концентрации типа медистых сланцев или карбонатных пород, обогащенных органикой (месторождения Кубы, СССР и других стран). Важно отметить, что в настоящее время после многократных процессов метаморфизма в течение многих сотен миллионов лет цинк так же, как другие металлы в подобных породах и рудах представлен собственными минеральными формами, из которых в биофильных системах наиболее устойчивы сульфиды и их аналоги. Месторождения этого типа, хотя и уникальны по запасам всего комплекса ценных элементов в целом, однако содержат каждый из металлов в сравнительно низких количествах. Имеются исключения, когда на большие мощности и объемы пород содержания цинка и свинца составляют несколько процентов. Следует полагать, что биофильное свойство играет значительно большую роль в геохимии цинка, особенно в биосфере, чем это предполагалось ранее. Возможно, часть месторождений цинка, особенно из числа приуроченных к осадочным породам, возникла в результате метаморфизма органогенных пород, содержащих цинк.

Нейтральное свойство цинка известно давно, хотя в этой форме (самородный цинк) он представлен в очень малых ко-

личествах в породах различного состава, возраста и происхождения. Наиболее характерен для пород основного и ультраосновного состава (Олейников и др., 1978), в которых в самородной форме содержатся также алюминий, железо, медь, олово, кадмий и их сплавы (медь с цинком и свинцом).

Концентрации цинка в нейтральной форме в природных условиях пока не встречены, однако повышение содержания цинка в метеоритах и в основных изверженных породах позволяет предполагать наличие условий для промышленных концентраций самородного цинка (глубинные участки трапповых интрузивов и др.).

Галогенофильное свойство выявляется у цинка в экзогенных условиях, где цинк в хлоридных системах мигрирует, что способствует его рассеянию. Концентрации галогенидов цинка пока неизвестны, но возможны локальные условия, благоприятные для подобных образований (соленосные формации, аридные зоны и др.).

Гидрофильное свойство выражено у цинка очень резко. Многие соединения цинка легко растворимы, и поэтому он попадает в воды рек, морей и океанов. Благодаря этому свойству значительная масса цинка рассеивается в осадочных породах, а определенная часть накапливается на дне морей и океанов. В настоящее время известны скопления многих металлов в конкрециях, возникших на дне океанов. Среди металлов, сконцентрированных в них, огромное значение могут иметь медь, цинк, никель, кобальт и др.

Атмосфильное свойство также проявляется у цинка, особенно в высокотемпературных условиях при наличии таких элементов и компонентов, как органическое вещество, ртуть, сера и др. Возможно, через атмосфильное свойство часть цинка может создавать локальные концентрации (над глубоко залегающими породами, обогащенными органикой, цинком и др.).

Кадмий

Кадмий имеет 7 стабильных изотопов: 106 — 1,225%; 110 — 12,39; 111 — 12,75; 112 — 24,07; 113 — 12,26; 114 — 28,86; 116 — 7,58. Протоизотопом служит изотоп 112.

Кларк кадмия в земной коре равен $1,3 \cdot 10^{-5}$, или 0,13 г/т. В метеоритах его $4,8 \cdot 10^{-4}\%$, а в гидросфере — следы. В изверженных породах распределение кадмия почти равномерное (%): в ультраосновных — $5 \cdot 10^{-6}$, а от основных к кислым — от 1,9 до $1 \cdot 10^{-5}$. В осадочных породах значительно меньше — всего $3 \cdot 10^{-6}\%$.

В изоморфных рядах В. И. Вернадского (1910) кадмий находится около цинка в IX ряду (вместе с магнием, железом и др.). Для многих элементов в изоморфных рядах отражено, в основном, состояние их рассеяния в породах, тогда как в условиях концентрации эти же элементы присутствуют совместно.

Кадмий самостоятельных концентраций в природных системах, как правило, не образует, а находится в комплексных полиметаллических рудах, где концентрируется в сфалерите, а минералами-носителями могут быть и другие сульфиды (халькопирит, блеклая руда и др.).

По существующим геохимическим классификациям кадмий относится к халькофильным, литофильным (Гольдшмидт, 1924 и др.), а также циклическим (Вернадский, 1910) элементам.

Ниже кратко рассмотрим все важнейшие свойства кадмия (табл. 14).

Сидерофильные свойства кадмия проявляются в том, что его содержание в метеоритах почти в 40 раз выше его кларка в земной коре, а также в тяготении к железу, магнию, марганцу и цинку в темноцветных минералах различных пород. Благодаря сидерофильности основная масса кадмия рассеяна в породах. Почти весь кадмий тяготеет к глубинным частям земной коры, где содержание его составляет в среднем 4—5 г/т при кларке всего 0,13 г/т. В условиях избытка железа, дефицита серы и кислорода кадмий, безусловно, обладает сидерофильностью, что способствует не только его рассеянию, но и локальной концентрации.

Литофильное свойство у кадмия проявлено значительно слабее, хотя в состоянии рассеяния он находится в качестве элемента-примеси в кислородных соединениях, где совместно с цинком замещает железо и магний.

В условиях эндогенных и экзогенных процессов кадмий может концентрироваться в значительной степени и иметь практическое значение. Известны кислородные соединения кадмия — окислы (монтепонит), карбонаты (отавит) и другие, а также изоморфное вхождение в кислородные минералы других элементов. Подобные формы нахождения кадмия при комплексном использовании руд, несомненно, извлекаются.

Халькофильное свойство у кадмия выражено очень резко. Он почти в 3 раза более халькофилен, чем цинк, что устанавливается по его содержанию в сфалерите, которое составляет в среднем около 0,27% (минеральный кларк), тогда как теоретически оно должно быть около 0,1% (при равной степени концентрации цинка и кадмия в сфалерите). О высокой степени халькофильности кадмия свидетельствует и то, что в зоне окисления сульфидных (особенно полиметаллических) месторождений при полном окислении всех сульфидных минералов, в том числе сфалерита, кадмий нередко представлен вторичными сульфидными соединениями — гринокитом и хоулитом, которые в виде желтых натечных образований покрывают стенки горных выработок.

В халькофильных системах минералом-концентратором кадмия является сфалерит, в котором его количество достигает 13—15%. Содержание кадмия в сфалерите более 0,3% по геохимической значимости имеет большое значение. Имеются рудные регионы, где кадмий находится в резко повышенных количествах,

а в сфалеритах в среднем на месторождении его более 0,7—1%. Такие регионы относятся к геохимическим кадмиевым провинциям. Примером такой провинции является Карамазар (Бадалов, Еникеев, 1959), в котором все полиметаллические месторождения (за исключением Алмалыкского рудного района) кадмиеносны, а в отдельных месторождениях содержание кадмия в сфалеритах достигает 2,5%. При наличии селена и теллура возникают селениды и теллуриды кадмия. При отсутствии сфалерита кадмий в качестве примеси входит в другие сульфиды: в медно-молибденовых месторождениях — в халькопириты (Каджаран и др.), в свинцовых и золоторудных — в галениты и блеклые руды. В связи с тем, что собственные кадмиевые минералы в рудах практического значения почти не имеют, кадмий во всем мире извлекается главным образом из сфалерита, в котором, кроме него, постоянно присутствует комплекс редких элементов-примесей (индий, галлий, таллий и др.).

Биофильное свойство проявляется у кадмия в его тяготении к органическому веществу, в котором он накапливается совместно с другими биофильными элементами. В состоянии рассеяния кадмий находится во всех осадочных, осадочно-метаморфических и осадочно-вулканогенных породах, в которых присутствует органическое вещество. В случае локальных концентраций органического вещества в нем нередко вместе с медью, цинком и другими элементами присутствует кадмий. Подобные концентрации известны в горючих и медистых сланцах, углях и т. д. При комплексном использовании таких пород из них может извлекаться и кадмий.

Нейтральное свойство у кадмия ранее не было известно. В последние годы самородный кадмий установлен в различных условиях. Наиболее характерно наличие самородного кадмия в траппах Сибирской платформы (Олейников и др., 1978). Кроме того, нейтральный кадмий присутствует в самородном цинке и других металлах, его наличие следует ожидать также в железных метеоритах. Это свойство у кадмия, по сравнению с цинком, выражено слабее, что обусловлено более интенсивной его халькофильностью.

Галогенофильное свойство у кадмия проявлено слабо, однако по аналогии с цинком, в галогенидных системах он находится в легкорастворимых формах, что приводит к его рассеянию. Отсутствие самостоятельных концентраций у многих редких элементов не позволяет детально охарактеризовать некоторые их геохимические свойства, в частности, кадмий в качестве незначительной примеси в рудах различных сульфидных месторождений не может их проявить в наиболее конкретных формах (в виде минеральных соединений).

Гидрофильное свойство выражено у кадмия резко, так как значительная часть его выносится из зон окисления месторождений и поступает в растворенной форме в реки и моря.

Из водных бассейнов часть кадмия совместно с цинком, железом, медью, марганцем осаждается с образованием концентраций в конкрециях.

Таким образом, гидрофильное свойство кадмия, с одной стороны, способствует его рассеянию в породах и водах литосферы и биосферы, а с другой, приводит к образованию концентраций из растворенного состояния. В связи с различиями многих свойств кадмия и цинка, особенно в экзогенных условиях, следует ожидать обособленных концентраций этих элементов в осадочных породах.

Атмофильное свойство проявляется у кадмия так же, как у цинка в условиях повышенных температур в присутствии элементов и компонентов, способствующих его улетучиванию, — органического вещества, ртути, селена и др. Переход элемента в газовое состояние обычно способствует его рассеянию, однако возможны локальные условия, в которых кадмий из газового состояния может вновь концентрироваться на природных сорбентах — органическом веществе, породах, обогащенных сульфидной серой, и т. д. В случаях естественного сгорания каустобиолитов (угля, сланцев и др.) вместе со многими летучими компонентами переходит в газовую фазу и кадмий, который затем вновь возвращается в жидкую фазу и, наконец, осаждается в твердом состоянии.

Ртуть

В природных условиях ртуть имеет 7 стабильных изотопов со следующей распространенностью в земной коре: 196 — 0,146%; 198 — 10,02; 199 — 16,84; 200 — 23,13; 201 — 13,22; 202 — 29,80 и 204 — 6,85. Протоизотоп — изотоп 200.

Кларк ртути в земной коре составляет $8,3 \cdot 10^{-6}\%$. В метеоритах ртути $2 \cdot 10^{-6}\%$, в биосфере — 10^{-8} , а в гидросфере $3 \cdot 10^{-7}\%$. В изверженных породах, за исключением ультраосновных, в которых ртути всего $1 \cdot 10^{-6}\%$, содержание ее колеблется от 8 до $9 \cdot 10^{-6}\%$. В осадочных породах ртути значительно больше — $4 \cdot 10^{-5}\%$, что связано с ее накоплением в карбонатах, глинистых породах и песчаниках, обогащенных органическим веществом.

В изоморфных рядах В. И. Вернадского (1910) ртуть находится совместно с золотом и серебром в X ряду, хотя не менее характерно ее сонахождение с другими химическими элементами. В связи с резко выраженной активностью во многих природных процессах ртуть, несмотря на очень низкий кларк, образует уникальные по запасам концентрации. Для ртути весьма характерны моноэлементные концентрации, хотя нередко она образует концентрации совместно с сурьмой, золотом, флюоритом.

По геохимическим свойствам большинство исследователей относят ртуть к халькофильным элементам, однако некоторые отмечают также ее атмофильность (Гольдшмидт, 1924) и био-

фильность (Шоу, 1960), а, по В. И. Вернадскому (1910), ртуть входит в группу циклических элементов.

Фактический материал по геохимии ртути свидетельствует о проявлении весьма разнообразных свойств, способствующих как ее рассеянию, так и возникновению локальных концентраций (табл. 14).

Сидерофильное свойство у ртути проявляется слабо, хотя она в состоянии рассеяния находится и в метеоритах (всего в 4 раза ниже кларка), что может указывать на необычные особенности ее поведения в условиях избытка элементов семейства железа и недостатка серы и кислорода.

Литофильное свойство характерно для ртути, особенно для экзогенных условий, где она образует собственные кислородные соединения (монтроидит и др.), которые могут представлять практический интерес. В литофильном состоянии ртуть в значительной степени рассеяна в породах земной коры. При окислении сульфидов ртути возникают окислы, которые в аридных условиях являются устойчивыми и сохраняются в тонкодисперсной форме.

Халькофильное свойство выражено наиболее резко. Благодаря этому свойству значительная часть ртути находится как в состоянии рассеяния, так и образует весьма значительные и даже уникальные концентрации. В породах литосферы халькофильные соединения ртути распространены очень широко. При этом ртуть представлена в них как в виде собственных минеральных форм (киноварь, метациннабарит и др.), так и в виде элемента-примеси в других сульфидах. Степень халькофильности ртути столь высока, что даже при очень низком кларке (0,083 г/т) возникают уникальные по масштабам месторождения ртути в форме киновари (Альмаден, Испания). Такая ртуть образует как самостоятельные моноэлементные концентрации, так и находится в комплексе с другими элементами и соединениями (сурьмой, флюоритом и др.). Чаще всего ртуть в халькофильной форме сопровождает образование почти всех генетических типов эндогенных месторождений. В этих случаях в пределах рудных тел ртуть отлагается в завершающие стадии минералообразования в виде киновари или сложных сульфосолей, а за пределами рудных тел в метасоматически измененных породах создает ореолы, выявление которых — одна из задач геохимических методов поисков месторождений. Характерно, что ртуть сопровождает почти все эндогенные золоторудные месторождения. Следует полагать, что парагенезис ртути с золотом не случаен, а является естественным в связи с тем, что ртуть, вероятнее всего, способствует миграции золота. В условиях концентрации они нередко находятся совместно (амальгаммы), но ртуть частично отгоняется к периферии рудообразующих систем, создавая ореолы различной контрастности.

Как халькофильный элемент ртуть, при ее содержаниях в очень малых количествах, в сульфидных рудах входит в виде примеси в сфалериты (до 35%), галениты, халькопириты, пириты и другие минералы. При преобразованиях других форм нахождения ртути в природе (биофильной, нейтральной, гидрофильной, атмофильной и др.) она обычно переходит в сульфидные формы. Наличие ртути в сульфидных рудах, особенно зональность в ее распределении по вертикали, нередко используется при решении генетических вопросов рудообразования. Для образования киновари так же, как галенита необходимо возможно минимальное содержание в системе сульфидной серы (от 13 до 14%), что нередко приводит к парагенезису этих минералов с баритом, в котором также минимальная концентрация сульфатной серы. По этой причине образование барит-галенитовой и барит-киноварной рудных формаций объясняется концентрацией аниона — осадителя серы, которая при определенных концентрациях создает синхронные сульфат-сульфидные парагенезисы минералов с очень близкими содержаниями серы (Бадалов, 1968). Необходимо отметить характерную особенность месторождений киновари — многие из них располагаются либо непосредственно в карбонатных породах, обогащенных органическим веществом, либо в вышележащих в благоприятных для отложения условиях (экраны на контактах карбонатов со сланцами, песчаники, ослабленные зоны разломов и др.). Примерами подобных концентраций являются месторождения южно-ферганской ртутно-сурьмяной полосы, Никитовка в Донбассе и др.

Биофильное свойство также характерно для ртути и в состоянии ее рассеяния в породах, и в концентрации. Известно, что породы, обогащенные органическим веществом, содержат ртуть, которая, по В. И. Вернадскому (1910), относится к циклическим или органогенным элементам. Такие элементы, как ртуть и мышьяк считаются ядами для растений и животных, но, тем не менее, могут накапливаться в них, иногда в очень значительных количествах. Наличие ртути и мышьяка в органическом веществе сопровождается, как правило, повышенными содержаниями золота и других биофильных элементов. Некоторые исследователи склонны считать, что месторождения киновари типа Никитовка в Донбассе образовались в результате метаморфизма нижележащих пластов угля и пород, обогащенных органикой. Вероятно, по этой причине содержание ртути в осадочных породах почти в 5 раз выше, чем в изверженных и составляет $4 \cdot 10^{-5}\%$. При подобном механизме образования месторождений киновари их масштабы будут зависеть только от масштабов и степени метаморфизма нижележащих пород при наличии благоприятных литолого-структурных условий накопления ртути.

Нейтральное свойство для ртути — одно из устойчивых ее состояний. Самородная ртуть в жидкой фазе встречается сравнительно редко, хотя при детальном исследовании мес-

торождений киновари, а также пород и вод (особенно горячих источников кызылкумского типа), обогащенных ртутью, она обычно представлена в виде мельчайших капель, которые легко улетучиваются. Об устойчивости жидкой ртути в природных условиях можно судить по бедным отвалам и хвостам отработки руд месторождения Альмаден, которое эксплуатируется уже более 400 лет. В настоящее время в этих отвалах на отдельных участках широко представлена жидкая ртуть в виде капель размером до 1—2 мм.

Самородная ртуть в месторождениях киновари тяготеет к самым поверхностным их частям. Ее образование связано с летучестью киновари, которая в газовой фазе окисляется кислородом атмосферы, а ртуть выпадает на холодных стенках пород. Аналогичная схема образования капельной ртути в горячих сероводородных источниках, где она возникает только в момент излияния воды в устье источника (Каржаув, 1969).

Галогенофильное свойство у ртути проявлено сравнительно слабо, так как соединения ее с галогенидами редки и малоустойчивы, что способствует ее растворению и миграции. В частных случаях возможно образование локальных концентраций галогенидов ртути.

Гидрофильным свойством ртуть обладает как в эндогенных, так и в экзогенных условиях. Через растворимые формы нахождения она переходит в жидкую фазу, создавая общее рассеяние, а в некоторых локальных участках могут возникать и концентрации. Все геохимические свойства элемента взаимосвязаны и отдельно (в чистом виде) проявляются сравнительно редко. Это касается и гидрофильности, которая в зависимости от конкретной формы нахождения ртути может возникать через галогенофильность, биофильность и халькофильность.

Атмофильное свойство для ртути — одно из характернейших, так как ртуть и многие ее соединения являются летучими при обычных температурных условиях, а в условиях природных систем с повышенными температурами эта летучесть резко возрастает. Благодаря летучести значительная часть ртути рассеивается в атмосфере, хотя возможны локальные условия ее концентрации из газовой фазы. Многие соединения ртути с металлами (золотом, серебром и др.) становятся более летучими, что способствует рассеянию металлов вместе с ртутью. Летучесть ее увеличивается в процессе взятия и обработки пробы (особенно истирания и нагревания), и в дубликатах проб из опробованных участков руд содержание ее уменьшается.

Ртуть переходит в газовую фазу вплоть до получения металлической жидкой ртути и в процессах технологической обработки руд. Так, при обжиге сульфидных руд в металлургическом производстве вся ртуть, находящаяся в них в качестве элемента-примеси, в значительной степени улетучивается в атмосферу. При сгорании каустобиолитов, особенно угля и сланцев, в атмосферу

улетает и вся ртуть, которая нередко находится в них в повышенных содержаниях.

Таким образом, летучесть ртути и многих ее соединений приводит к тому, что она сравнительно легко переходит в газовую фазу из твердого и жидкого состояния, а также из органической и коллоидной форм нахождения.

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

IV ГРУППЫ ТАБЛИЦЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Из этой группы рассматриваются только углерод и свинец, которые хотя редко встречаются совместно, однако являются главнейшими для рудообразования или очень активно участвуют в этом процессе (углерод).

Углерод

В природных условиях представлен двумя стабильными изотопами — 12 и 13, распространенность которых соответственно составляет 98,893 и 1,107%. Протоизотопом является изотоп 13.

Кларк углерода в земной коре равен $2,3 \cdot 10^{-2}\%$, или 230 г/т. В изверженных породах от основных к кислым его содержание постепенно увеличивается от $1 \cdot 10^{-2}$ до $3 \cdot 10^{-2}\%$, а в метеоритах равно $4 \cdot 10^{-2}\%$. Максимальное содержание углерода характерно для осадочных пород (около 1%), где он представлен карбонатами, органическим веществом в породах и каустобиолитами (в виде концентраций — уголь, нефть, сланцы и т. д.).

В изоморфные ряды В. И. Вернадского (1910) углерод не включен. Сравнительно высокое содержание углерода в породах, особенно осадочных, определило его поведение в разнообразных природных системах. Углерод — основа биосферы на Земле. Образует уникальные по запасам генетические типы концентраций — от твердых (уголь, сланец и т. д.) и жидких (нефть) до газообразных (природный газ, углекислый газ и т. д.).

В геохимических классификациях элементов углерод отнесен к различным классам и группам — литофильным (Гольдшмидт, 1924; Садецки-Кардош, 1953), циклическим (Вернадский, 1910), атмосферным и сидерофильным (Шоу, 1960; Реслер, Ланге, 1965) и участвует в разнообразных природных процессах (табл. 15).

Сидерофильное свойство у углерода представлено весьма интенсивно и выражается его повышенным (в два раза по сравнению с кларком — 0,049%) содержанием в метеоритах. На основе этого высказаны научные гипотезы о карбидных формах углерода в глубинных частях Земли, являющихся источником углерода для образования нефти (Менделеев, 1869). В природных условиях и метеоритах известны карбиды железа, никеля и кремния (когенит, муассанит, чалипит, хэксонит и др.). Среди

метеоритов имеются углистые разности хондритов, в которых содержание углерода достигает 3%.

Сидерофильность углерода способствует его рассеянию, хотя имеются природные системы, в которых он может концентрироваться (избыток железа при недостатке серы и кислорода).

Литофильное свойство у углерода выражено очень резко во всех физических состояниях вещества — твердом (карбонаты и др), жидком (бикарбонатные воды и др.) и газообразном (углекислый газ). Даже в живом веществе углерод (его около 18%) находится совместно с кислородом (более 70%). В кислородных соединениях содержится основная масса углерода литосферы — в изверженных породах в виде аксессуарных карбонатов или карбонатного аниона в различных минералах (апатит и др.), в осадочных — толщи карбонатов доломитового и известнякового состава. Из 1% углерода, находящегося в среднем в осадочных породах, половина приходится на углерод в карбонатной форме, а остальное — на углерод в виде органического вещества. При пересчете 0,5% углерода на карбонатные минералы осадочных пород это составит в них от 3,5 до 4,5%.

Таким образом, литофильность углерода способствует как его рассеянию во всех сферах Земли, так и созданию уникальных по масштабам концентраций в виде каустобиолитов, живого вещества,

Таблица 15

Геохимические свойства углерода, олова, свинца и титана в природных физико-химических системах

Элемент	Состояние элемента	Сидерофильное	Литофильное	Халькофильное	Биофильное	Нейтральное	Галогенофильное	Гидрофильное	Атмофильное
Углерод	Рассеяние	Р +++ +	Р +++ +	Р +	Р +++ +	Р +++ +	Р +	Р +++ +	Р +++ +
	Концентрация	К +++ +	К +++ +	К +	К +++ +	К +++ +	К +	К +++ +	К +++ +
Олово	Рассеяние	Р +++ +	Р +++ +	Р +	Р +++ +	Р +++ +	Р +	Р +++ +	Р +++ +
	Концентрация	К +++ +	К +++ +	К +	К +++ +	К +++ +	К +	К +++ +	К +++ +
Свинец	Рассеяние	Р +++ +	Р +++ +	Р +	Р +++ +	Р +++ +	Р +	Р +++ +	Р +++ +
	Концентрация	К +++ +	К +++ +	К +	К +++ +	К +++ +	К +	К +++ +	К +++ +
Титан	Рассеяние	Р +++ +	Р +++ +	Р +	Р +++ +	Р +++ +	Р +	Р +++ +	Р +++ +
	Концентрация	К +++ +	К +++ +	К +	К +++ +	К +++ +	К +	К +++ +	К +++ +

карбонатов и т. д. В виде карбонатов углерод образует устойчивые минеральные соединения со всеми рудообразующими и редкими элементами, из которых наиболее устойчивы его соединения с кальцием, магнием, железом, марганцем, барием, цинком и свинцом.

Халькофильное свойство проявляется у углерода очень слабо. Устойчивые сернистые минеральные соединения, содержащие углерод, пока неизвестны, хотя вполне возможны. В лабораторных условиях ежегодно получают тысячи новых углеродистых соединений, среди которых имеются и сернистые. Характерно, что органическое вещество в породах и каустобиолиты постоянно сопровождаются серой, которая, освобождаясь от углерода, переходит в сульфидную форму (сернистые минералы — пирротин, пирит и другие).

Биофильное свойство очень важно для углерода, так как определяет возникновение и существование биосферы на Земле.

Часть углерода через растения и животных рассеяна в породах, а часть сконцентрирована в виде крупнейших в мире месторождений угля, торфа, илов, горючих сланцев, нефти, газа и др. По мнению В. И. Вернадского (1967), с момента появления жизни на Земле (примерно 2,5—3 миллиарда лет) и до настоящего времени земная кора при участии биосферы 5—6 раз перемещалась. Следует полагать, что наличие биосферы способствовало восстановлению многих элементов до нейтрального (самородного) состояния, т. е. это свойство у элементов является вторичным и возникает благодаря резко восстановительным условиям природных систем, обогащенных органическим веществом. Это относится главным образом к осадочным породам и процессам преобразований в них вещества. Конечными продуктами или следствием этих изменений являются локальные концентрации отдельных элементов или их парагенных комплексов. То же относится и к глубинным, магматическим процессам, которые протекают при активном участии органического вещества. Очевидно, что интрузивные породы при внедрении в осадочные и метаморфические толщи заимствуют все компоненты вмещающих пород, часть из которых остается *in situ*, обогащая их (геохимическая или металлогеническая специализация), а часть удаляется из системы.

Важнейшей геохимической особенностью углерода в виде органического вещества является его способность концентрировать большой комплекс биофильных или органогенных (циклических) элементов. Это свойство приводит к образованию уникальных по масштабам концентраций меди, свинца, серебра, золота, молибдена, рения, селена, фосфора, ванадия, стронция, иода, серы и многих других элементов. Весьма характерно, что зависимость между количеством органического вещества в толщах пород и содержанием в них многих элементов обратная, т. е. чем больше органического вещества, тем меньше (в единице объема) в нем

ценных элементов, тогда как это же органическое вещество, локализованное, а не рассеянное в больших объемах, как правило, концентрирует ряд биофильных элементов. В самом органическом веществе также существуют определенные корреляционные связи между некоторыми элементами. Так, очень часто индикатором золотоносности пород, обогащенных органическим веществом или состоящим почти целиком из него, является наличие в них мышьяка и серы, а в некоторых случаях также урана и вольфрама. Это характерно для большинства золоторудных месторождений и рудопроявлений, расположенных в толщах осадочных (карбонатные, глинистые и др.) и осадочно-метаморфических (сланцы и др.) пород, в которых золото часто сопровождается минералами мышьяка, или мышьяк в качестве элемента-примеси находится в пирите и других сульфидах. Наиболее характерными примерами концентраций биофильных элементов служат мансфельдские медистые сланцы, горючие сланцы Средней Азии, стратиформные месторождения золота, полиметаллов, меди и редких элементов (США, Куба и др.).

Углерод органического вещества участвует во всех процессах, протекающих в сферах Земли, и это участие, особенно в литосфере, гидросфере и атмосфере столь велико, что им определяются многие особенности поведения как отдельных элементов, так и их парагенных комплексов.

Таким образом, биофильное свойство углерода играет основную роль в возникновении и развитии биосферы, в рассеянии и концентрации многих химических элементов, в образовании мощных толщ и скоплений органогенных и хемогенных осадочных пород, в преобразовании различных пород (особенно карбонатных) и возникновении в них концентраций многих важнейших рудообразующих и редких элементов, создании огромных по масштабам месторождений твердых и жидких каустобиолитов, а также газовых месторождений, круговороте вещества — литосфера, гидросфера и атмосфера и т. д.

Нейтральное свойство также характерно для углерода как в рассеянии, так и в концентрации. В состоянии рассеяния это графит и частично алмаз, находящиеся в виде примеси в различных породах — от осадочных до ультраосновных и метеоритов. Углерод в виде простого вещества (самородного) образует и концентрации, представленные: 1) алмазами и его структурными разновидностями — в основном в кимберлитовых породах (Африка, Южная Америка, Индия и др.) и в россыпях, возникших в результате разрушения коренных месторождений; 2) графитом — в месторождениях различного генетического типа — от магматогенных (вкрапленность графита в изверженных породах) до контактовых (обычно контакты интрузивных пород с осадочными, обогащенными органическим веществом) и осадочно-метаморфогенных. Почти во всех случаях образования концентраций графита и алмаза отмечается наличие во вмещаю-

щих породах значительных содержаний органического вещества, которое либо заимствуется из них с преобразованием в алмаз и графит, либо *in situ* превращается из органического вещества. В последние годы некоторые исследователи склоняются к представлению о том, что из большого числа кимберлитовых трубкоалмазоносны только те (их всего 5—10%), которые формировались при активном участии органического вещества из подстилающих и вмещающих пород (в твердом, жидком и газообразном состоянии, т. е. угли, сланцы, рассеянная органика, нефть, газ и т. д.). Месторождения графита также закономерно приурочены к породам, обогащенным органическим веществом. При этом образуются концентрации графита как в самих интрузивных породах, внедрившихся и ассимилировавших все органическое вещество, так и в зонах их контактов с наиболее обогащенными органическим веществом породами (месторождения графита Средней Азии, Индии и др.). Превращение органического вещества в алмаз или графит зависит как от параметров природных систем (давление, температура, продолжительность процесса), так и от состава органического вещества. Следует полагать, что органическое вещество различного происхождения (растительного или животного) по-разному будет реагировать на магматические и контактово-метаморфические процессы.

Таким образом, простое вещество (нейтральное) — одна из характернейших и устойчивых форм проявления углерода в природных условиях.

Галогенофильное свойство у углерода выражено очень слабо. Он в виде органического вещества в галогенидных природных системах (моря и океаны) является концентратором и носителем иода, брома и частично хлора. Устойчивые минеральные соединения углерода с галогенидами неизвестны. Несомненно, углерод, участвуя во всех природных процессах, тесно связан с хлором, бромом и иодом в основном в биофильных и гидрофильных системах, где они взаимодействуют с другими компонентами.

Галогенофильность углерода способствует возникновению и развитию отдельных видов животных и растений, что приводит как к его рассеянию, так и частичной концентрации.

Гидрофильное свойство проявляется у углерода очень широко и в разнообразных формах. В морях и океанах содержится 28 мг/л углерода в растворенной форме, он представлен органическими соединениями, а также HCO_3^{1-} , H_2CO_3 , CO_3^{2-} . Кроме того, океаны регулируют распределение углекислого газа между атмосферой и биосферой. Наличие этих форм нахождения углерода в реках, озерах, болотах, морях и океанах является главным источником существования всей биомассы, а также образования концентраций органического вещества, органогенных и хемогенных пород. Гидрофильность углерода, т. е. способность к растворению его соединений, одно из свойств, благодаря

которому он активно используется всеми видами животных и растений.

Атмосфильное свойство у углерода также проявлено широко. В атмосфере он представлен углекислым газом в количестве 0,046%. Содержание углекислого газа в атмосфере ускоряет рост животных и растений, а резкое увеличение его количества отражается на температурном режиме Земли. Кроме естественных факторов, регулирующих содержание углерода в атмосфере, существуют техногенные, которые все больше вмешиваются в природные, сбалансированные процессы. Это относится к использованию каустобиолитов, природного газа, лесов, торфа и т. д. в качестве источника энергии. Ежегодно в мире сжигается не менее 10 млрд. т различных углеродистых соединений, что заметно влияет на содержание углекислого газа в атмосфере.

Свинец

В природе свинец представлен следующими стабильными изотопами: 204, 206, 207 и 208, распространенность которых соответственно составляет: 1,48%; 23,60; 22,60 и 52,30. Протоизотопом свинца является изотоп 206.

Кларк свинца в земной коре составляет всего 0,0016%. В геосферах Земли распространен неравномерно. В биосфере — $10^{-6}\%$, в гидросфере — $4,5 \cdot 10^{-7}$ и в метеоритах — $2 \cdot 10^{-5}$ (в хондритах). В горных породах содержание свинца закономерно увеличивается от ультраосновных до кислых — от $1 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-3}\%$. В осадочных породах количество свинца соответствует количеству в кислых породах.

В изоморфных рядах В. И. Вернадского (1910) свинец находится во II ряду вместе с барием, кальцием и стронцием и в X — с золотом, серебром, ртутью, медью и таллием. В природных системах поведение свинца значительно сложнее, он тесно связан со многими элементами.

Несмотря на очень низкий кларк, свинец иногда образует уникальные по запасам концентрации, относящиеся к различным генетическим группам — от типично осадочных (статиформных), осадочно-метаморфогенных до обычных гидротермальных. Обособленные концентрации свинец почти не образует, а находится в комплексе с сопутствующими элементами (цинк, медь, серебро, золото и др.).

В существующих геохимических классификациях свинец относился к халькофильным элементам (Гольдшмидт, 1924), хотя некоторые отмечали его сидерофильные и литофильные свойства, а В. И. Вернадский (1910) считал циклическим элементом. Имеющийся фактический материал по свинцу свидетельствовал о разнообразии его геохимических свойств, которые он широко проявляет как в рассеянии, так и в условиях концентрации.

Сидерофильное свойство у свинца выражено сравнительно слабо. Его содержание в метеоритах близко к кларку в породах и составляет около 12 г/т (кларк 16 г/т). Несмотря на это, с 1960 по 1972 г. (до 1960 г. интерметаллических соединений свинца не были известны) открыто много различных соединений свинца с элементами платиновой группы (интерметаллические). Это свидетельствует о том, что в условиях локальных концентраций платиновых металлов свинец обладает резко выраженной сидерофильностью и образует с ними многочисленные интерметаллические соединения (звягинцевит, плюмбопалладинит, поларит и около 10 неназванных минералов). Число новых минералов увеличивается с каждым годом в связи с детальным изучением медно-никелевых месторождений мира.

Таким образом, обладая сидерофильностью, свинец способен не только к рассеянию в породах, но и к образованию локальных концентраций, особенно в условиях медно-никелевых и других месторождений, обогащенных в основных и ультраосновных породах и резко обогащенных элементами платиновой группы.

Литофильное свойство проявляется у свинца очень резко как в состоянии рассеяния в породах, так и в промышленных концентрациях его кислородных соединений.

В состоянии рассеяния это свойство выражено в том, что почти весь свинец в породах тяготеет к силикатам и алюмосиликатам, особенно к калийсодержащим. Например, в амазонитах свинец в одновалентном состоянии замещает калий, чем и объясняется зеленый цвет породы.

Кислородные соединения свинца образуют разнообразные промышленные концентрации, представленные в основном церусситом, плюмбоарозитом, англезитом, вульфенитом, пироморфитом, биверитом и др. Наиболее характерны для их концентраций зоны окисления свинцово-цинковых месторождений, которые нередко на большие глубины (до 200 и более метров) от современной поверхности полностью или частично окислены и превращены в зависимости от состава руд и вмещающих пород преимущественно в карбонатные, сульфатные и другие типы соединений. В кислородных соединениях свинец чаще всего находится совместно с медью, серебром, марганцем, железом, магнием, кремнием, ураном, торием, мышьяком, хлором, ванадием, серой, молибденом и другими элементами. Ежегодно открываются новые минералы свинца, в том числе кислородные соединения.

Кроме концентраций литофильного свинца в зонах окисления сульфидных руд образуются вторичные месторождения карбонатов свинца (церуссита). При этом свинец выносятся из зоны окисления свинцовых месторождений и, попадая в песчанистые породы, цементирует их в форме церуссита.

Таким образом, литофильное свойство свинца, представленного весьма многочисленными минералами (более 100), а также

находящегося в виде примеси в кислородных соединениях других элементов, является одним из наиболее характерных, широко проявленным в разнообразных природных системах.

Халькофильное свойство для свинца также весьма типично как при его частичном рассеянии в породах, так и при образовании уникальных концентраций. Из очень многих халькофильных соединений свинца (сульфиды, сульфосоли и их аналоги) важнейшим является галенит — единственный минерал-концентратор свинца в промышленных масштабах. В форме галенита свинец представлен в эндогенных разнотипных рудных формациях (от наиболее высокотемпературных до низкотемпературных — от грейзеновых до барит-галенитовых образований), в осадочно-метаморфических и осадочных, а также в каустобиолитах и породах, обогащенных органическим веществом. Прожилково-вкрапленная и тонкодисперсная вкрапленность галенита характерна для большинства месторождений и пород с органическим веществом (медистые, горючие сланцы, угли, породы с органикой и др.). В некоторых случаях образуются промышленные концентрации свинца в породах в связи с органикой (мансфельдские медистые сланцы, месторождения Кубы, СССР и др.). Во всех этих случаях свинец находится в форме галенита.

В халькофильных соединениях свинец чаще содержится совместно с серебром, висмутом, селеном, медью, сурьмой, мышьяком, реже с оловом, железом, цинком и некоторыми другими элементами. Обладая этим свойством, часть свинца, рассеянного в породах, входит в них в виде примеси в сульфидных минералах или галените.

Таким образом, халькофильность свинца способствует как его частичному рассеянию в породах, так и образованию очень крупных и даже уникальных месторождений.

Биофильное свойство у свинца также проявляется очень широко и наряду с рассеянием нередко приводит к образованию значительных по масштабам и даже уникальных месторождений. Содержание свинца в породах, обогащенных органическим веществом, иногда составляет более 1—2% (мансфельдские медистые сланцы — цехштейн и др.), а в некоторых случаях еще больше (Куба и др.). В твердых каустобиолитах сульфиды, как правило, образуются в результате их метаморфизма с преобразованием вещества. При этом возникают конкреции пирита и марказита, количество которых иногда весьма значительно и составляет на все месторождение свыше 50—100 млн. т. Образование конкреций сопровождается концентрацией в них всех халькофильных элементов, в том числе свинца, которые представлены самостоятельными минералами (галенитом и др.).

Значение биофильности свинца с каждым годом, по мере открытия новых месторождений, возрастает и в ближайшие 20—30 лет основная масса свинца будет добываться из осадочных и

осадочно-метаморфогенных руд, тяготеющих, как правило, к породам, обогащенным органическим веществом.

Нейтральное свойство у свинца выражено значительно слабее, чем биофильное и особенно халькофильное. Однако свинец в самородном виде распространен сравнительно широко. Образуется при различных природных процессах как продукт распада урана, аксессуарный в изверженных породах различного состава, эндогенных рудных телах, доломитизированных известняках, базальтовых туфах, зонах окисления и россыпях. Иногда образует массивные скопления — до 50 кг. Благоприятными условиями для образования самородного свинца и его природных сплавов с другими металлами обладают траппы Сибирской платформы. Наличие в траппах даже аксессуарной минерализации многих самородных элементов (свинца, цинка, меди, олова и др.) имеет большое научное значение. В самородном виде свинец находится обычно в состоянии рассеяния, хотя и возможны его локальные концентрации в условиях отсутствия серы и кислорода.

Галогенофильное свойство у свинца выражено интенсивно, так как с хлором, бромом и иодом он образует весьма устойчивые минеральные соединения. Известны десятки хлоридов свинца, возникающих, как правило, в экзогенных условиях. Они обычно слабо растворимы и устойчивы в аридных зонах.

В виде галогидных соединений свинец находится обычно в рассеянии в породах и в зонах окисления сульфидных месторождений, хотя вполне возможны образования локальных концентраций хлоридов свинца в условиях избытка хлора и кислорода.

Гидрофильное свойство у свинца проявляется слабее, чем у многих других металлов. Однако некоторые формы нахождения свинца, особенно сульфатные, сравнительно легко растворимы и поэтому зоны окисления многих свинцово-цинковых месторождений мира редко бывают более богаты свинцом, чем первичные руды. Попадая в растворенной форме в моря и океаны, свинец местами образует локальные концентрации. Особенно интересны в этом отношении рудные илы рифтовых зон (Красное море и др.), в которых содержание свинца достигает более 1%. В железо-марганцевых конкрециях Тихого и Атлантического океанов содержание свинца в среднем равно 0,1% (при колебаниях от 0,25 до 0,08%).

Таким образом, гидрофильное свойство способствует не только рассеянию свинца, но и образованию его концентраций, имеющих практически неисчерпаемые запасы.

Атмофильное свойство у свинца выражается в его летучести, особенно при совместном нахождении с органическим веществом, ртутью, селеном, теллуром и другими элементами, что способствует его рассеянию.

В работе рассмотрены мышьяк, сурьма и висмут, которые образуют в природе как совместные концентрации, так и находятся обособленно.

Мышьяк

Представлен единственным стабильным изотопом 75, т. е. относится к моноизотопам. Этот изотоп и является его протоизотопом.

Кларк мышьяка в земной коре составляет всего $1,7 \cdot 10^{-4}\%$, или 1,7 г/т. Распределение его в геосферах Земли и в метеоритах неравномерное: в гидросфере — $1,4 \cdot 10^{-6}$, в биосфере — 10^{-5} , в метеоритах — $1,5 \cdot 10^{-2}\%$.

В изверженных породах, от основных к кислым, содержание мышьяка примерно одинаковое — от 1,5 до $2,4 \cdot 10^{-4}\%$, а в ультраосновных значительно меньше — $5 \cdot 10^{-5}\%$. В осадочных — мышьяка почти в 4 раза больше кларка, т. е. $6,6 \cdot 10^{-4}\%$.

В изоморфных рядах В. И. Вернадского (1910) мышьяк находится в двух рядах — в IV (вместе с ванадием, фосфором и сурьмой) и V (с висмутом и сурьмой).

Очень низкий кларк мышьяка при резко выраженных геохимических свойствах приводит к возникновению значительных по масштабам его концентраций, представленных различными генетическими типами, очень часто в сопровождении золотом.

В геохимических классификациях мышьяк относится к халькофильным (Гольдшмидт, 1924; Садецкий-Кардош, 1953), циклическим (Вернадский, 1910), литофильным (Шоу, 1960; Реслер, Ланге, 1965) и биофильным (Шоу, 1960) элементам. По аналогии с другими химическими элементами обладает одновременно всеми геохимическими свойствами, а степень их проявления зависит от параметров тех природных систем, в которых он оказался. Ниже кратко рассмотрим все геохимические свойства, присущие мышьяку (табл. 16).

Сидерофильное свойство для мышьяка следует считать одним из важнейших, так как его содержание в метеоритах почти в 100 раз превышает кларк в земной коре. По В. М. Гольдшмидту (1924), для сидерофильных элементов характерно химическое сродство к мышьяку, углероду и фосфору. Исходя из резко повышенных содержаний мышьяка в железистых породах, можно ожидать, что, кроме рассеяния, сидерофильный мышьяк может создавать промышленные концентрации, особенно на участках с дефицитом серы и кислорода.

Литофильное свойство у мышьяка проявляется в образовании устойчивых кислородных соединений, в форме которых значительная часть мышьяка как рассеяна в породах и водах, так и создает локальные концентрации. В корях выветрива-

ния пород, обогащенных сульфидами (в частности арсенопиритом), а также в зонах окисления сульфидных месторождений мышьяк частично остается на месте в виде различных собственных кислородных соединений (скородит, эритрин, конихальцит, арсенаты меди, свинца и др.). В породах и минералах мышьяк рассеян совместно с ванадием, фосфором, сурьмой и висмутом.

Таблица 16

Геохимические свойства мышьяка, сурьмы, висмута и ванадия в природных физико-химических системах

Элемент	Состояние элемента	Геохимические свойства			
		сидерофильное	литофильное	халькофильное	биофильное
Мышьяк	Рассеяние	+++P	+++P	+++P	+++P
	Концентрация	++к	+++K	+++K	+++K
Сурьма	Рассеяние	+++p	+++P	+++P	+++p
	Концентрация	+++к	+++K	+++K	+++к
Висмут	Рассеяние	++p	+++P	+++P	+++P
	Концентрация	+++K	+++K	+++K	+++к
Ванадий	Рассеяние	++p	+++P	++p	+++P
	Концентрация	+++K	+++K	+++K	+++K

Элемент	Состояние элемента	Геохимические свойств			
		нейтральное	галогенофильное	гидрофильное	атмофильное
Мышьяк	Рассеяние	++p	++p	+++p	+++p
	Концентрация	++к	++к	+++к	+++к
Сурьма	Рассеяние	++p	++p	+++p	+++p
	Концентрация	++к	++к	+++к	+++к
Висмут	Рассеяние	++p	++p	+++p	+++p
	Концентрация	+++к	++к	+++к	+++к
Ванадий	Рассеяние	++p	++p	+++p	+++p
	Концентрация	++к	+++к	+++к	+++к

Промышленные концентрации литофильный мышьяк образует, однако извлекается только из арсенидов и сульфидов.

Халькофильное свойство выражено у мышьяка очень резко и характерно как для его рассеяния в породах, так и для концентраций. В породах мышьяк, особенно в присутствии серы и органического вещества, находится в форме арсенидов и сульфидов, а также в виде элемента-примеси в сернистых соединениях (пирите, халькопирите и др.).

В пиритах содержание мышьяка может достигать нескольких процентов. В рудообразующих системах количество его в пиритах зависит от золотоносности рудных тел и месторождения в целом и поэтому может использоваться в качестве геохимического индикатора на возможное золотое оруденение (на глубину,

по флангам и т. д.): Геохимическая связь мышьяка с золотом известна для многих золоторудных регионов мира — США (Линдгрэн, 1932), Западного Узбекистана (Хамрабаев, 1958), Казахстана (Гаврилов, 1971) и др. Эта связь столь тесная, что В. Линдгрэн еще в начале XX века выделил особый генетический тип золоторудных месторождений — золото-арсенопиритовый. Отметим, что арсенопириты золоторудных месторождений мира являются главнейшими концентраторами золота, они содержат обычно от 100 до 500—600 г/т металла, а количество золота в арсенопирите 1000 г/т вполне естественно и объясняется замещением мышьяка золотом с той же степенью концентрации. В связи с этим наличие синхронного арсенопириту 1 кг/т золота часто не приводит к его обособлению в минерале в виде собственных выделений. Они не обнаруживаются даже при специальных микроскопических исследованиях. В результате метаморфизма золото, находящееся в арсенопирите в виде неустойчивых минеральных форм (FeAuS , AuAsS , AuAs_2 и др.), частично переходит в самородное состояние и представлено мельчайшими (0,х—0,0х микрона) выделениями.

В эндогенных процессах при наличии серы мышьяк образует несколько устойчивых минеральных форм, чем отличается от многих халькофильных элементов, которые имеют всего по одному сульфидному минералу. Наиболее ранним обычно является арсенопирит, значительно позже и вблизи от поверхности возникают сульфосоли (блеклые руды и др.), а завершают процесс иногда сульфиды мышьяка (аурипигмент, реальгар и др.). Характерно, что золото тяготеет ко всем минералам, содержащим мышьяк. Эта связь сохраняется и в зоне окисления золоторудных месторождений (Хамрабаев, 1958).

Наличие мышьяка в сульфидных минералах (пирите, галените и др.) лишь частично обусловлено явлениями изоморфизма, тогда как основная его масса присутствует в них в виде мельчайших включений минералов мышьяка (арсенопирита, блеклых руд и др.).

Биофильное свойство для мышьяка также характерно, так как он относится к комплексу элементов, тяготеющих к органическому веществу. Одна из наиболее важных особенностей биофильного мышьяка — его способность вместе с серой концентрировать золото. В связи с этим почти все породы, обогащенные органическим веществом и содержащие серу и мышьяк, одновременно являются и золотосодержащими. Количество золота в таких породах зависит только от степени локализованности органического вещества — если оно сконцентрировано в относительно малом объеме (около 20 см мощности — мансфельдские медистые сланцы пермского возраста и др.).

Повышенные содержания мышьяка в породах в связи с органическим веществом столь широко распространены в мире, что могут служить неисчерпаемым источником его использования. Не-

которые исследователи (Gualtieri, 1973) считают, что мышьяк целесообразно извлекать из таких пород даже при его содержании 0,01%. При этом попутно может извлекаться и весь комплекс ценнейших элементов, которые по своей значимости более интересны, чем мышьяк (золото, селен, рений и др.).

Таким образом, биофильность мышьяка — свойство, способствующее концентрации и других биофильных элементов. Следует полагать, что эти связи элементов в породах, обогащенных органическим веществом, не случайны. Обусловлены они тем, что образование подобных пород сопровождалось разрушением и переносом вещества из мощных кор выветривания, в результате чего возникли руды кокпатасского и даугызтауского типов. Возможно, бессточные впадины возраста C_2 в районе Бельтау заполнялись веществом золотосодержащих пород более древнего возраста из соседних районов. В этом случае все элементы из руд и пород, оказавшихся в коре выветривания, могли как механически, так и при растворении быть перенесены на соседние участки, где и создали концентрации аналогичных комплексов элементов в связи с органическим веществом.

В среднем карбоне при глобальном развитии кор выветривания существовали условия, аналогичные условиям Западного Узбекистана, когда возникли руды кокпатасского типа (Бакырчик в Казахстане и др.).

Нейтральное свойство проявляется у мышьяка в образовании его самородных выделений, которые более характерны для эндогенных условий, хотя образуются и в зонах окисления и цементации рудных месторождений, а также в россыпях. В самородном виде мышьяк весьма устойчив. Возможно его первичное образование, т. е. как непосредственно из растворов различного происхождения, так и в результате преобразования других минералов.

Самородный мышьяк в промышленных скоплениях пока не известен, однако возможен. В метеоритах содержится в повышенных количествах (0,0х%), что определяется его сидерофильностью, хотя форма нахождения в них в значительной степени самородная, устойчивая при дефиците серы и кислорода (в растворах или в жидкой фазе).

Галогенофильное свойство у мышьяка проявляется в том, что в твердой фазе, т. е. в минеральной форме, устойчивых галоидных соединений он практически не образует из-за их высокой растворимости. Очевидно, по этой причине мышьяк частично переходит в растворенное состояние и мигрирует. Возможно, благодаря галогенофильному свойству часть мышьяка в условиях соленосных отложений образует более устойчивые формы нахождения — самородную и халькофильную.

Гидрофильное свойство отмечается по нахождению мышьяка в водах рек, морей и океанов. Благодаря этому свойству он способен как к рассеянию, так и к концентрации. Рассея-

ние происходит в породах, в которых мышьяк находится в различных формах (отложение из вод в виде минеральных форм, сорбированном состоянии, изоморфно с фосфором, ванадием и сурьмой в их вторичных минералах и др.). Концентрация из водной среды обычно идет через органическое вещество, локальные скопления которого нередко являются концентраторами мышьяка.

Атмофильное свойство у мышьяка проявляется при повышенных температурах, когда мышьяк улетучивается из своих соединений. Степень летучести зависит от типа соединения и комплекса сопутствующих элементов. Наиболее летучими являются соединения мышьяка с органическим веществом, серой, селеном, теллуром, ртутью и другими элементами.

Сурьма

В природных системах представлена двумя стабильными изотопами — 121 и 123, распространенность которых соответственно 57,25 и 42,75%. Протоизотопом является изотоп 121.

Кларк сурьмы в земной коре равен $5 \cdot 10^{-5}\%$ (0,5 г/т). Метеориты содержат $9,8 \cdot 10^{-5}\%$ сурьмы, что почти вдвое выше кларка. В изверженных породах сурьма распределена сравнительно равномерно — от 1 до $2,6 \cdot 10^{-5}\%$ и только в основных и осадочных ее количество увеличивается до 1 и $2 \cdot 10^{-4}\%$.

В изоморфных рядах В. И. Вернадского (1910) сурьма так же, как мышьяк входит в два ряда — IV и V.

Несмотря на очень низкий кларк, сурьма в некоторых халькофильных системах создает огромные по запасам месторождения, в которых часто сопровождается ртутью, золотом, флюоритом.

В геохимических классификациях сурьма отнесена к халькофильным (Гольдшмидт, 1924; Садецкий-Кардош, 1953) и циклическим (Вернадский, 1910) элементам, хотя как в состоянии рассеяния, так и концентрации обладает многими другими свойствами, определяющими особенности ее поведения в разнообразных природных условиях.

Ниже рассмотрим геохимические свойства сурьмы, возникающие при тех или иных сочетаниях различных природных факторов (табл. 16).

Сидерофильное свойство проявляется в ее повышенном содержании в метеоритах (почти в 2 раза). Это приводит к рассеянию сурьмы в горных породах, обогащенных железом и никелем. В некоторых случаях возможны ее локальные концентрации в связи с железом в месторождениях при отсутствии или дефиците серы и кислорода.

Литофильное свойство выражено резко, что проявляется как в ее рассеянии в виде кислородных соединений, так и в образовании промышленных концентраций, особенно в зонах окисления сурьмяных месторождений. Из кислородных соединений сурьмы наиболее распространены и имеют практическое значение

сенармонтит, валентинит, сервантит, стибноконит, биндгеймит, ромеит и др. Устойчивые кислородные соединения возникают и в эндогенных условиях — сведенборгит, шафарцикит и др. В природных системах с избытком кислорода почти все другие формы нахождения сурьмы переходят в кислородные соединения. Месторождения сурьмы в виде ее окислов и гидроокислов эксплуатируются в разных странах мира (Кадамджай, КиргССР; Алжир и др.). Сурьма, полученная из ее окисных соединений, более чистая, чем при извлечении из сульфидных минералов.

Халькофильное свойство — одно из наиболее характерных для сурьмы. Известно много сульфидных минералов сурьмы, а также селенидов и теллуридов, но промышленное значение практически во всем мире имеет только один сульфид — антимонит, основной рудный минерал почти всех ее эндогенных месторождений.

Особенно широко распространены сульфосоли, многие из которых содержат сурьму. Чаще всего сурьма в них находится в сочетании с серебром, медью, свинцом, золотом, железом и другими элементами (полибазит, стефанит, пираргирит, блеклые руды, бурнонит, буланжерит, миаргирит, джемсонит, бертьерит и др.).

В халькофильных системах при повышенных содержаниях сурьма образует собственные минеральные формы нахождения, которые имеют промышленное значение. В основном минералы сурьмы в виде мельчайших выделений присутствуют среди сульфидов других элементов (блеклые руды во всех типах сульфидных месторождений и др.). Имеется много сульфидных руд, в которых очень незначительная часть сурьмы представлена собственными минералами, а остальная масса в виде примеси находится в других сульфидах, из которых чаще всего в наивысших содержаниях тяготеет к галениту. При больших количествах примесь сурьмы в галените преобразуется в блеклые руды, которые нередко обнаруживаются при детальном изучении галенита.

В рудных регионах, где имеются крупные сульфидные месторождения свинца, цинка, меди и железа (колчеданные, полиметаллические, медно-молибденовые и др.) сурьма, как правило, обособленных промышленных концентраций не образует, так как рассеяна в других сульфидных минералах.

Месторождения сурьмы, представленной антимонитом, имеются в Китае, Мексике, США, СССР и других странах. Чаще всего они протягиваются в виде узкой полосы на большие расстояния (Южно-Ферганский пояс ртутно-сурьмяных месторождений в Средней Азии и Южно-Китайская ртутно-сурьмяная провинция). Месторождения сурьмы сопровождаются ртутными и комплексными ртутно-сурьмяно-флюоритовыми месторождениями.

Халькофильная сурьма имеет наибольшее значение как минеральный источник ее получения, так как кислородные формы представляют собой только зону окисления сульфидных руд.

Биофильное свойство выражено у сурьмы сравнительно слабо, хотя она и относится к циклическим элементам (по В. И. Вернадскому). В породах, обогащенных органическим веществом, в некоторых случаях содержание сурьмы превышает кларк почти в 1000 раз (в медистых глинистых сланцах Мансфельда оно составляет 0,03%). В золах углей некоторых месторождений содержание сурьмы достигает 0,024 (штат Виргиния, США), а иногда и 0,3% (ГДР). Тяга сурьмы к органическому веществу обусловлена, вероятнее всего, возможностью ее участия в жизни растений и животных, а также сорбцией, приводящей к концентрации. Благодаря биофильному свойству значительная часть сурьмы в породах рассеяна в связи с глинистым и органическим веществом в них. Однако некоторые концентрации сурьмы с органикой представлены значительными по масштабам месторождениями (типа медистых сланцев и др.), которые при комплексном использовании могут иметь огромное значение и для сурьмы.

Нейтральное свойство выражается в образовании самородной сурьмы в различных природных условиях. Чаще всего она встречается в сульфидных рудах совместно с антимонитом, аллемонитом, галенитом, сфалеритом, пиритом и кварцем. Из элементов, сопровождающих сурьму, отметим уран, серебро, мышьяк, золото, свинец, цинк и др. Наличие самородной сурьмы, представленной обычно мелкими выделениями, свидетельствует об избытке или недостатке серы. В некоторых случаях самородная сурьма возникает и в экзогенных условиях (в зонах окисления сульфидных руд). По температуре образования она относится к наиболее низкотемпературным элементам (часто представлена натечными агрегатами). В самородной форме иногда рассеяна в породах, а в сульфидных рудах может создавать локальные концентрации, имеющие практическое значение.

Галогенофильное свойство проявляется у сурьмы в ее растворимости в хлоридных условиях. Из хлоридов известен только оноратоит, который устойчив в крайне засушливых условиях. Это свойство имеет большое значение для рассеяния сурьмы, хотя через галогенидные формы она, мигрируя, может создавать и локальные концентрации.

Гидрофильное свойство заключается в том, что многие ее соединения способны переходить в жидкое состояние. Это свойство у сурьмы выражено относительно слабо, однако как в эндогенных условиях, так и в экзогенных она проходит через жидкое состояние. В связи с тем, что многие соединения сурьмы растворяются слабо, значительная часть ее сохраняется в зоне окисления рудных месторождений в виде тонкодисперсных рыхлых скоплений, которые могут выноситься водами во взвешенном состоянии. По этой причине в осадочных породах содержание сурьмы почти в 10 раз выше, чем в изверженных.

Атмофильное свойство проявляется как непосредственно у соединений сурьмы (особенно сульфидов и сульфосолей), так и через сопутствующие элементы, которые резко усиливают ее способность к улетучиванию. Соединения сурьмы с серой, селеном, теллуром, а также совместное нахождение с ней органического вещества, ртути, галогенидов, некоторых других элементов и их соединений приводит к тому, что при повышенных температурах сурьма переходит в газовую фазу. Особенно проявляется это при обжиге сульфидных руд, содержащих сурьму, сгорании каустобиолитов и др., когда почти вся сурьма улетучивается в атмосферу.

Висмут

В природе существует один стабильный изотоп висмута — 209, который и является его протонизотопом.

Кларк висмута в земной коре равен всего $9 \cdot 10^{-7}\%$, или 0,009 г/т. В метеоритах висмута значительно больше — $2,5 \cdot 10^{-5}\%$, а в гидросфере — $2 \cdot 10^{-7}\%$. В изверженных породах — от ультраосновных к кислым содержание висмута увеличивается от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-6}\%$. Среднее в осадочных породах составляет также $1 \cdot 10^{-6}\%$.

В изоморфных рядах В. И. Вернадского (1910) висмут находится только в V ряду вместе со своими аналогами сурьмой и мышьяком.

Он является одним из наиболее рассеянных элементов и в связи с этим в природных системах очень редко образует самостоятельные концентрации мелких и средних масштабов. Обычно в условиях концентрации и в комплексных рудах висмут находится совместно с вольфрамом, золотом, серебром, теллуром, медью, свинцом и другими элементами (Дунии-Барковская, 1978). Особенно высокие концентрации характерны для галенита, из которого он практически и извлекается.

В геохимических классификациях элементов висмут отнесен к халькофильным, хотя В. И. Вернадский (1910) считает его в большей степени циклическим. Фактически висмут обладает и всеми другими геохимическими свойствами как в состоянии рассеяния, так и в условиях концентраций (табл. 16).

Сидерофильное свойство у висмута выражено в его тяготении к железу как в состоянии рассеяния, так и в условиях концентраций. В породах висмут частично находится в темноцветных минералах, а в метеоритах его содержание превышает кларк для пород более чем в 10 раз ($2,5 \cdot 10^{-5}\%$). Сидерофильность висмута приводит иногда к его концентрациям в месторождениях железа чокадамбулакского типа (ТаджССР). В последние годы установлено много новых естественных и искусственных соединений висмута с элементами платиновой группы (Евстигнеева, 1980). По аналогии с породами, обогащенными органическим веществом,

в которых форма нахождения многих элементов с момента их отложения до настоящего времени резко изменилась (из металлоорганических форм до сульфидов и самородного состояния), так и в случае сидерофильных свойств в железорудных месторождениях, когда многие элементы, преобразуясь, переходят в сульфиды. В данном случае висмут участвовал в рудообразовании с начала процесса и при отсутствии серы вошел во все железистые минералы, а в завершающий момент образовал прожилки с сульфидами висмута.

Таким образом, сидерофильность висмута приводит в некоторых случаях к его концентрации с образованием необычных, неизвестных ранее рудных формаций.

Литофильное свойство для висмута весьма характерно. В этой форме висмут частично рассеян в породах, а в некоторых случаях образует промышленные концентрации. Из кислородных соединений висмута наиболее распространены и имеют практическое значение бисмутит, бисмит и силленит; кроме того, существуют сложные кислородные соединения висмута с хлором. В виде кислородных соединений висмут образуется и устойчив в зоне окисления сульфидных (с висмутом) месторождений, где частично образует россыпи, а также в эндогенных условиях. Практическое значение имеют только зоны окисления сульфидных висмутовых месторождений.

Халькофильное свойство проявляется у висмута наиболее интенсивно. Известны многие десятки его соединений с серой, селеном и теллуrom, а также с мышьяком и сурьмой. Наиболее распространены из них висмутин, тетрадимит, галенобисмутит, козалит и айкинит. За последние 20—25 лет число халькофильных соединений висмута значительно увеличилось. Среди сложных сульфидов висмута и их аналогов его параэлементами являются серебро, свинец, сурьма, медь, никель, железо, селен, теллур. Известны соединения с золотом и элементами платиновой группы. В состоянии рассеяния в породах висмут частично находится в халькофильной форме (в виде собственных соединений и в качестве примесей в других сульфидных минералах). Из большого числа своих минералов (около 100) только висмутин образует промышленные скопления. Самостоятельные месторождения висмута очень редки (Устарасай, УзССР и др.), но и они фактически являются комплексными (вольфрам, медь, золото и др.). Основное практическое значение в качестве минерального сырья для его получения имеют свинцовые и медные концентраты, получаемые из свинцово-цинковых и медно-молибденовых руд. Максимальное количество висмута извлекается из наиболее универсального его минерала-концентратора галенита, который постоянно содержит висмут (от 0,0х до 10—12%). В рудах комплексного состава его минералами-концентраторами и носителями являются халькопирит и пирит, содержащие почти весь висмут месторождений (медно-порфиновый тип оруденения). Примечательно, что

в пределах рудных районов со многими сульфидными месторождениями висмут обособленных концентраций практически не образует, так как почти весь рассеян в других сульфидах (Карамзар). По этой причине месторождения висмута так же, как многих других редких элементов могут возникать в тех районах, где нет месторождений других сульфидов.

Содержания висмута в пиритах и халькопиритах не очень высокие (0,00х—0,0х%), однако из-за огромных масштабов многих месторождений медно-порфирирового типа общие его запасы в них окажутся весьма значительными.

Степень халькофильности в сульфидных рудах наглядно проявляется в образовании мельчайших выделений минералов висмута, содержащих в общем небольшие его количества. Среди подобных выделений часто встречаются теллуриды, селениды и сложные сульфиды. При наличии 0,00х% висмута и теллура в рудах нередко можно встретить их соединения. Наиболее часто висмут в виде примеси присутствует в месторождениях вольфрама, олова, меди, золота, свинца, молибдена и мышьяка.

Таким образом, халькофильность висмута, особенно характерная для эндогенных процессов, проявляется очень широко и интенсивно, что и предопределяет возникновение его наиболее значительных концентраций.

Биофильное свойство у висмута резко не выражено, однако отмечается тяготение его повышенных содержаний к породам, обогащенным органическим веществом. Характерно, что и комплекс элементов, сопровождающий висмут в его промышленных концентрациях, также имеет тенденцию к обогащению органическим веществом. Поэтому не случайно, что некоторые висмутовые месторождения находятся в пределах карбонатных пород, содержащих органическое вещество. Хотя средние содержания висмута в органическом веществе крайне низки, в пределах висмутовых геохимических провинций висмут может накапливаться в живом веществе. Благодаря биофильности определенная часть висмута рассеяна в осадочных породах, а в некоторых благоприятных случаях он создает первичные локальные концентрации в связи с органическим веществом и способствует образованию некоторых типов халькофильных месторождений.

Нейтральное свойство проявляется у висмута широко и является одним из характерных. Висмут с этим свойством образуется в различных типах эндогенных месторождений — пегматитах, грейзенах, рудных скарнах, гидротермальных жильных телах и метасоматитах. Устойчив в экзогенных условиях (образует россыпи). В минералогии самородный висмут принят в качестве геотермометра с температурой образования 271,3°. Промышленные концентрации в этой форме не образует, однако они вполне возможны.

Галогенофильное свойство у висмута выражается в образовании его устойчивых галогенидных соединений — бисмо-

клита, добрейта, пирита и др. Эти минералы образуются в зонах окисления висмутовых месторождений, где местами могут создавать локальные концентрации. Галоидные соединения висмута наиболее устойчивы в галогенофильных природных системах (соленосные формации в сочетании с породами, обогащенными висмутом, и при повышенных температурах, т. е. на больших глубинах).

Гидрофильное свойство способствует растворению висмута и его миграции, т. е. в основном приводит к рассеянию, хотя в растворенной форме висмут участвует в жизни растений и животных, а также накапливается в осадочных породах, кларк висмута в которых несколько выше, чем в изверженных.

Атмофильное свойство заключается в летучести самого элемента и многих его соединений. Наиболее подвержены этому свойству висмут с органическим веществом в породах, соединения с теллуrom, серой, ртутью и некоторыми другими элементами. Летучесть способствует его рассеянию, однако возможны условия, где образуются его концентрации из газовой фазы.

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ VI ГРУППЫ ТАБЛИЦЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Из этой группы рассматриваются все элементы (за исключением кислорода) — хром, молибден, вольфрам, сера, селен, теллур; все они являются важнейшими для рудообразования.

Хром

Представлен четырьмя стабильными изотопами, которые в природе имеют следующую распространенность: 50 — 4,31; 52 — 83,76; 53 — 9,55 и 54 — 2,38%. Протоизотопом является изотоп 53.

Кларк хрома составляет $8,3 \cdot 10^{-3}\%$, или 83 г/т. Содержание хрома в метеоритном веществе зависит от его состава и фазы: по В. М. Гольдшмидту (1954), в среднем хрома около 0,34%, в хондритах оно изменяется от 0,23 до 0,58%, а в ахондритах — от 0,33 до 0,88% окиси хрома. Из минералов хрома в метеоритах установлены: из окислов — хромит, из нитридов — карлсбергит, из сульфидов — бржезинит, джентнерит, из силикатов — юринит, криновит и др. В лунных базальтах находится 0,27—0,28%, а в анортозитах — 0,14—0,34% окиси хрома.

В изверженных породах содержание хрома резко уменьшается от ультраосновных (0,2%) к основным (0,02%), средним (0,005%) и кислым (0,0025%). В осадочных оно составляет 0,01%.

В изоморфных рядах В. И. Вернадского (1910) хром находится в I ряду совместно с алюминием, железом и другими трехвалентными элементами, что особенно характерно для алюмосиликатов и силикатов алюминия, в которых алюминий и железо за-

мещаются хромом с образованием хромовых минералов и их разновидностей.

В природных концентрациях хром часто находится совместно с железом, титаном и элементами платиновой группы.

В геохимических классификациях он отнесен к литофильным (Гольдшмидт, 1924), циклическим (Вернадский, 1910), элементам группы или семейства железа (Заварицкий, 1944; Уклонский,

Таблица 17

Геохимические свойства хрома, молибдена и вольфрама в природных физико-химических системах

Элемент	Состояние элемента	Сидерофильное	Литофильное	Халькофильное	Биофильное
Хром	Рассеяние	+++р	+++р	+р	+р
	Концентрация	+++к	+++к	+к	+к
Молибден	Рассеяние	+++р	+++р	+++р	+++р
	Концентрация	+++к	+++к	+++к	+++к
Вольфрам	Рассеяние	+++р	+++р	+р	++р
	Концентрация	++к	+++к	+к	++к

Элемент	Состояние элемента	Нейтральное	Галогенофильное	Гидрофильное	Атмофильное
Хром	Рассеяние	+р	+р	+р	+р
	Концентрация	+к	+к	++к	+к
Молибден	Рассеяние	+р	+р	++р	++р
	Концентрация	+к	+к	++к	+к
Вольфрам	Рассеяние	+р	+р	++р	+р
	Концентрация	+к	+к	++к	+к

1947). Эти свойства так же, как все другие присущи хрому в разной степени, что определяется конкретными условиями природных систем (табл. 17).

Сидерофильное свойство у хрома выражается в том, что максимальные его концентрации приурочены к ультраосновным породам, а в метеоритах содержание хрома достигает 0,9%. Тяготение хрома к железу приводит к совместной концентрации в породах и рудах. Промышленные концентрации сидерофильного хрома возможны в особых природных системах при отсутствии кислорода (участки распространения базальтов или других основных и ультраосновных пород, где возникают самородное железо, алюминий, цинк и другие металлы).

Литофильное свойство у хрома наиболее резко выражено, особенно в системах с избытком кислорода. Благодаря этому свойству основная масса хрома рассеяна в различных породах (изверженных, осадочных и метаморфических), а также сконцентрирована в связи с основными и ультраосновными изверженными породами. Главнейшие минеральные формы литофильного хрома — хромит и хром-магнетит. Среди многих кислородных соединений хрома отметим эсколант (Cr_2O_3), уваровит, хромшпинель, гвианит и др. Почти все известные кислородные минералы хрома весьма устойчивы к растворению, что обеспечивает их сохранность в осадочных породах и корях выветривания.

Месторождения хромитовых руд в ультраосновных породах известны во многих районах мира. В СССР они распространены в основном на Урале.

Халькофильное свойство у хрома выражено слабо. Из сернистых соединений известны брецинаит (Cr_3S_4) и добрелит (Cr_2FeS_4). Сернистые соединения хрома возникают в условиях избытка сульфидной серы и отсутствия кислорода. Подобные условия в ультраосновных породах (при высоких содержаниях хрома) возможны только в локальных участках (внедрение таких пород или руды, резко обогащенные сульфидной серой). Сернистые соединения хрома весьма неустойчивы в зоне окисления, что приводит к образованию гидроокиси хрома — $\text{CrO}(\text{OH})$.

Биофильное свойство также проявляется у хрома весьма слабо. Плохая растворимость минералов хрома приводит к незначительному его участию в биосфере, которая заимствует элементы, как правило, из жидкой фазы. Однако в некоторых породах, обогащенных органическим веществом и подвергшихся метаморфизму, возникают новообразованные минералы хрома или содержащие его (гранаты, хромовые слюды и др.). Следует полагать, что хром для этих минералов частично заимствуется из органического вещества, в котором присутствует как незначительная примесь. Наличие биофильного хрома можно объяснить тем, что из первичных пород, где он находился с ванадием, эти элементы мигрировали совместно и были сорбированы (или в виде металлоорганических соединений) органическим веществом. Однако ванадий как более биофильный, чем хром в большем количестве оказался в таких породах, а хром как спутник ванадия — в малых.

Нейтральное свойство у хрома в виде обособленных природных образований пока неизвестно, хотя следует считать, что его присутствие в метеоритах частично обусловлено самородной формой, в которой он находится в интерметаллическом соединении с железом и никелем. В самородном виде хром может возникать в природных системах, резко обогащенных хромом, но при отсутствии или недостатке кислорода.

Галогенофильное свойство у хрома проявлено очень слабо. Устойчивые соединения его с хлором, бромом и

йодом почти неизвестны (только йодохромат кальция — дитцент), что свидетельствует о малой устойчивости подобных минеральных форм. Однако в жидкой фазе галогенофильность элемента проявлена более заметно, так как его галогениды более устойчивы.

Гидрофильное свойство для хрома также мало характерно, хотя в условиях зоны окисления сульфидных месторождений он через растворимые формы образует такие устойчивые соединения, как крокоит, феникохроит, беллит, вокеленит, форнасит, стихтит и др., в которых находится совместно со свинцом, медью, мышьяком, фосфором и магнием. Гидрофилен хром из сульфидных, сульфатных, арсенатных, карбонатных и некоторых других вторичных (экзогенных) минералов, тогда как большинство его эндогенных соединений растворяется слабо. Через гидрофильное свойство в эндогенных условиях происходит перетолжение минералов с возникновением локальных концентраций.

Атмофильное свойство у хрома также проявляется незначительно. Возможно, некоторая часть хрома, находящаяся в каустобиолитах и породах, обогащенных органическим веществом, в процессах их метаморфизма при повышенных температурах переходит в газовую фазу. В ходе технологических процессов, связанных с окислением (сгоранием) органического вещества, часть хрома улетучивается, т. е. становится атмофильной.

Молибден

В природе представлен семью стабильными изотопами, которые имеют следующую распространенность в земной коре: 92 — 15,84%; 94 — 9,04; 95 — 15,72; 96 — 16,53; 97 — 9,46; 98 — 23,78 и 100 — 9,63%. Протоизотопом является изотоп 95.

Кларк молибдена составляет всего $1,1 \cdot 10^{-4}\%$, т. е. 1,1 г/т. В биосфере молибдена $1 \cdot 10^{-5}\%$, в гидросфере — $1,2 \cdot 10^{-7}$ и в метеоритах — $5,3 \cdot 10^{-4}$. Отмечается тенденция к увеличению его содержания от ультраосновных пород к кислым — от $2 \cdot 10^{-5}\%$ до $1 \cdot 10^{-4}$, а в осадочных еще выше — $2 \cdot 10^{-4}$.

В изоморфных рядах В. И. Вернадского (1910) молибден входит в VII ряд, где стоит за вольфрамом (замещение вольфрама на молибден в шеелите). В природных условиях его поведение значительно сложнее и часто не зависит от вольфрама. Особо отметим, что при низком кларке молибден нередко создает уникальные по масштабам месторождения, содержащие в концентрациях более 1 млн. т. Эти концентрации возникают в различных по свойствам природных системах — литофильных, халькофильных, биофильных и др.

В геохимических классификациях элементов молибден отнесен к сидерофильным (Гольдшмидт, 1924), литофильным (Садецкий-Кардош, 1953), циклическим (Вернадский, 1910) и биофильным (Шоу, 1960). Рассмотрим важнейшие геохимические свой-

ства молибдена для состояния рассеяния и концентраций (табл. 17).

Сидерофильное свойство у молибдена проявляется в его тяготении к элементам семейства железа. В метеоритах его почти в 5 раз больше, чем в породах земной коры. Характерно, что и в состоянии рассеяния молибден частично находится в темноцветных и рудных минералах. Молибден, обладая сидерофильностью, способен создавать локальные концентрации, особенно в связи с железом в глубинных частях Земли. Хотя, по В. М. Гольдшмидту (1924), молибден отнесен только к сидерофильным элементам, это свойство более всего проявляется в его рассеянии, а в концентрациях обнаруживаются халькофильность, литофильность, биофильность и др.

Литофильным свойством молибден обладает как в состоянии рассеяния, так и в концентрациях в виде собственных кислородных соединений. В породах он в основном рассеян в полевых шпатах (около 80%), а часть его в виде примеси входит в кислородные минералы — циркон, магнетит, ильменит и др.

Кислородные соединения молибдена образуются и весьма устойчивы как в экзогенных, так и в эндогенных условиях. В 1980 г. впервые открыто гипогенное кислородное соединение молибдена — тугариновит (MoO_2), которое встречено в кварцевых и кварц-полевошпатовых метасоматитах в парагенезисе с молибденитом, галенитом, цирконом, уранинитом и кварцем (Круглова и др., 1980).

Из кислородных соединений молибдена наиболее распространены молибдит, повеллит, вульфенит и молибдошеелит. Последний является гипогенным и образуется в месторождениях шеелита в результате замещения вольфрама молибденом. Это замещение может достигать 12—15% и представляет большую практическую ценность, так как из таких месторождений извлекаются и вольфрам и молибден. Все остальные кислородные минералы молибдена возникают в основном в зоне окисления молибденовых месторождений. В связи с большой устойчивостью многие из этих соединений образуются непосредственно по молибдениту. В зависимости от масштабов зоны окисления некоторые из этих минералов иногда являются полезными компонентами руд или сами рудообразующие. К таким минералам относятся повеллит, молибдит, а иногда и вульфенит.

Таким образом, литофильное свойство для молибдена весьма характерно как для рассеяния, так и для концентрации и в эндогенных и в экзогенных условиях.

Халькофильное свойство присуще молибдену и в рассеянии и в концентрации. Из халькофильных соединений молибдена известны сульфиды и селениды (молибденит, иордизит, кастэнит, фемолит, хемусит, дрисдаллит и др.), концентратором его в месторождениях является молибденит. Отметим, что селенид молибдена — дрисдаллит (Cech, 1973) установлен только в

1973 г., хотя теоретически был предсказан еще в 1967 г. (Бадалов, Поваренных, 1967).

Из простых сульфидов молибдена, кроме молибденита, ожидаются MoS_3 , Mo_2S_5 , Mo_2S_3 (Рехарский, Розбианская, 1978). Исходя из степени халькофильности молибдена, следует ожидать нахождение устойчивых его теллуридов, которые по аналогии с селенидами должны быть низкотемпературными.

При сравнительно низком кларке халькофильный молибден создает уникальные по масштабам месторождения, относящиеся к различным генетическим типам: от собственно магматогенных, грейзеновых, пегматитовых, скарновых, кварц-молибденовых (с золотом и шеелитом), медно-молибденовых до жильно-метасоматических урановых и осадочных. Следовательно, молибденит как минерал возникает и является весьма устойчивым при температурах от возможно максимальных до наиболее низких, когда он образуется в каустобиолитах при их метаморфизме. В халькофильных системах молибден нередко сопровождается медью, золотом, рением и ураном. При низких содержаниях в этих системах молибден обычно в виде примеси входит в сульфидные минералы — пирит, халькопирит и др. (как в сульфидсодержащих породах, так и в сульфидных рудах).

Биофильное свойство проявляется у молибдена в его широком распространении в каустобиолитах и в породах, обогащенных органическим веществом. Все эти осадочные образования, как правило, содержат органическое вещество — морские осадочные породы (диктионемовые сланцы и др.), углисто-глинисто-кремнистые сланцы (особенно в Средней Азии), песчано-глинистые отложения с остатками фауны, флоры и др. Типичным примером первично-осадочных концентраций молибдена служат медистые сланцы Мансфельда, в которых в комплексе биофильных элементов большое значение имеет молибден (и рений). Каустобиолиты и все породы, содержащие органическое вещество, являются потенциальными носителями, а иногда и концентраторами молибдена. Это относится к углям (Ангренское м-ние и др.), горючим сланцам Средней Азии и других регионов, песчано-слюдистым сланцам и другим породам различного возраста.

Нейтральное свойство для молибдена не характерно, хотя в металлической фазе метеоритов он содержится в повышенных количествах (вероятно в самородной форме или в виде интерметаллического соединения). Молибден не отмечается даже в виде примеси во всех известных самородных металлах. Однако, исходя из устойчивости металлического молибдена в обычных условиях, следует ожидать нахождение его в необычных природных системах, в которых избыток более халькофильных и литофильных металлов (концентрация вольфрама, кадмия, меди и др.).

Галогенофильное свойство у молибдена выражается в образовании его легкорастворимых соединений с хлором,

бромом и йодом. До настоящего времени достоверно не известны минеральные галоидные соединения молибдена. Благодаря этому свойству молибден легко мигрирует, что способствует его рассеянию, однако возможны локальные условия (в галогенофильных системах — соленосных формациях и др.), в которых он способен создать концентрации с хлором (в жидкой фазе).

Гидрофильное свойство для молибдена типично, так как в результате растворения он переносится из пород и руд в моря и океаны, где концентрируется в железо-марганцевых конкрециях. Средние содержания в них молибдена для Тихого и Атлантического океанов соответственно составляют 0,04 и 0,035% (Шнюков и др., 1974). Если учесть, что из комплексных руд молибден нередко извлекается при содержаниях 0,003%, то станут очевидными огромные возможности донных конкреций в качестве минерального сырья на большой комплекс элементов (марганец, никель, кобальт, медь, цинк, редкие земли и др.).

Благодаря гидрофильности значительное количество молибдена из зоны окисления рудных месторождений переходит в раствор и выносится за их пределы. Имеются многочисленные источники подземных вод, главным образом термальные, резко обогащенных молибденом. Из рудничных вод молибденсодержащих сульфидных месторождений молибден целесообразно извлекать различными осадителями. В растворенном состоянии он активно участвует в жизни животных и растений. Из гидротермальных растворов молибден, в зависимости от состава и концентрации элементов в конкретных природных системах, может отлагаться в парагенезисе с вольфрамом и золотом в наиболее высокотемпературных условиях и с ураном — в низкотемпературных. В зависимости от скорости кристаллизации или затвердевания природных силикатных систем молибден чаще всего в форме молибденита образует кристаллические выделения различных размеров. При размерах частиц молибденита более 0,1 мм (до 20—30 и более мм) кварц остается прозрачным или белым; при размерах от 0,1 до 0,001 мм цвет кварца становится дымчатым, а при более мелких его включениях образуется темный кварц (до черного), который часто является концентратором золота (субмикронные частицы). Аналогичная картина в некоторых случаях наблюдается и для сурьмы, когда ее примесью объясняется черный цвет опала, халцедона и кварца, также нередко золотоносного (Рашидова, 1975).

Атмофильное свойство у молибдена проявляется через компоненты и химические элементы пород и руд, способствующие его улетучиванию. Наиболее активную роль в этом играет органическое вещество, которое при термальном метаморфизме (вплоть до полного окисления или сгорания) способствует летучести многих металлов. Особенно много молибдена в газовой фазе переходит в атмосферу при переработке и сжигании торфа, углей, сланцев и нефти.

Вольфрам

В земных условиях представлен пятью стабильными изотопами, которые имеют следующую распространенность: 180 — 0,135%; 182 — 26,41; 183 — 14,40; 184 — 30,64 и 186 — 28,41. Протоизотоп — изотоп 183.

Кларк вольфрама в земной коре составляет $1,3 \cdot 10^{-4}\%$. В метеоритах (в целом) — $1,5 \cdot 10^{-3}\%$, а в хондритах — всего $1,5 \cdot 10^{-5}\%$. В изверженных ультраосновных породах — всего $1 \cdot 10^{-5}\%$, а от основных до кислых — $1-1,5 \cdot 10^{-4}\%$, т. е. почти в 10 раз выше. В осадочных породах среднее содержание вольфрама еще выше — $2 \cdot 10^{-4}\%$.

В таблице изоморфных рядов В. И. Вернадского (1910) вольфрам находится только в VII ряду вместе с молибденом, что не отражает многих особенностей его поведения в различных природных системах. Разнообразие свойств вольфрама привело к тому, что при сравнительно низком кларке он создает локальные концентрации иногда весьма значительных масштабов — скарновые, грейзеновые, жильные гидротермальные, осадочные и другие месторождения.

По геохимическим свойствам вольфрам ранее относился к литофильным (Гольдшмидт, 1924, и др.), сидерофильным (Шоу, 1960, Реслер, Ланге, 1965) и циклическим (Вернадский, 1910) элементам. Кроме отмеченных геохимических свойств, вольфрам обладает и многими другими, что способствует как его значительному рассеянию, так и возникновению различных по масштабам концентраций (табл. 17).

Сидерофильное свойство проявляется у вольфрама в его повышенном содержании в метеоритах (15 г/т, а кларк всего 1,3 г/т). Тяготение вольфрама к железу характерно не только для сидерофильных систем, но и для литофильных и халькофильных. Возможны локальные участки с избытком железа и недостатком кислорода, где вольфрам может создать свои концентрации.

Литофильное свойство для вольфрама наиболее типично. Кислородные соединения характерны и для рассеяния вольфрама, и для концентраций. Из многочисленных минералов вольфрама важнейшими его концентраторами являются шеелит и вольфрамит, которые совместно встречаются сравнительно редко. Кроме них известны и другие его кислородные соединения, образующиеся в экзогенных условиях, — тунгстит, ферритунгстит, торотунгстит, церотунгстит, купротунгстит, повеллит с примесью вольфрама, штольцит, чиллагит и др. Если вольфрамит образуется в наиболее высокотемпературных грейзеновых месторождениях, то шеелит — в более низкотемпературных скарновых и кварц-золоторудных. Месторождения этих генетических типов распространены широко; некоторые из них по масштабам уникальны.

Характерно, что наличие шеелита в скарновых телах отдельных районов зависит от их близости к песчано-сланцевым толщам, которые могут служить его источником.

Таким образом, кислородные соединения вольфрама наиболее устойчивы как в эндогенных, так и в экзогенных условиях. Однако, если в эндогенных условиях вольфрам образует самые устойчивые минеральные формы в соединениях с кальцием, железом и марганцем, то в экзогенных — с медью, свинцом, молибденом, редкими землями и цирконием.

В скарновых месторождениях нередко выделяется 3—4 и более генераций шеелита, которые характеризуют весь процесс метасоматоза и рудообразования — от начала, когда шеелит в виде тончайшей вкрапленности отлагается в ранних скарновых минералах, до возникновения завершающих кварц-карбонатных жил и прожилков с шеелитом. Для некоторых рудных регионов устанавливается необычная особенность отложения шеелита независимо от наличия карбонатов, скарнов и гранитоидных интрузий (Западный Узбекистан). В таких регионах шеелит находится в разнообразных метасоматических и жильных телах — от его вкрапленности во вмещающих толщах пород, образования различных жил и прожилков (от метаморфогенных до жильно-гидротермальных), участия в золоторудных метасоматитах и прожилково-жильных образований до скарново-шеелитовых месторождений. Подобное разнообразие является следствием развития вольфрамоносных геохимических провинций.

Помимо эндогенных концентраций шеелита и вольфрамита широко распространены и их россыпи различных типов.

Халькофильное свойство у вольфрама проявляется очень слабо и выражается в образовании его сернистого соединения — тунгстенита (WS_2), который в природных условиях встречается очень редко. Его образование связано с процессами наложения сернистых растворов на ранее возникший шеелит или вольфрамит. При этом кристалл шеелита частично или полностью замещается тунгстенитом. Исходя из того, что селен и теллур более халькофильны, чем сера, следует ожидать нахождение аналогов сульфида вольфрама — селенидов и теллуридов, которые возможны при их избытке в системах, насыщенных вольфрамом.

Впервые тунгстенит встречен на руднике Эмма, Солт Лейк (штат Юта, США), а затем в Средней Азии — скарново-шеелитовом месторождении Лянгар (Римская-Корсакова, Троянов, 1956).

Халькофильный вольфрам находится не только в рассеянии (в виде примеси сульфидных минералов), но в некоторых необычных условиях способен, вероятно, создать локальные концентрации.

Биофильное свойство у вольфрама проявлено не очень резко, хотя его тяготение к органическому веществу известно. Не случайно В. И. Вернадский (1910) отнес вольфрам

к циклическим элементам. В связи с этим наличие вольфрама в породах, обогащенных органическим веществом, а также образование промышленных концентраций в них обусловлено в значительной степени биофильностью элемента. Благодаря биофильности вольфрам часто рассеян в осадочных и метаморфических породах (помимо россыпей). Возможны условия его повышенных концентраций в локальных участках каустобиолитов или пород, обогащенных органическим веществом.

Нейтральное свойство у вольфрама также выражено слабо, однако в самородном состоянии он частично находится в метеоритах. Возможно, в системах (или их локальных участках) с недостатком кислорода он может существовать обособленно и даже создавать концентрации.

Галогенофильное свойство у вольфрама проявляется в его накоплении в соленосных породах, а также в современных соляных озерах (озеро Серлс, штат Калифорния, США), в которых насыщенные рассолы иногда содержат до 0,01% WO_3 , что в 15—20 раз превышает его кларк в земной коре. Только в озере Серлс в растворимой форме в рассолах находится около 80000 т трехоксида вольфрама, что сопоставимо с запасами крупных месторождений шеелитовых или вольфрамитовых руд. Следует подчеркнуть, что подобные рассолы в высоких концентрациях содержат также литий, бром и бор.

Таким образом, галогенофильность вольфрама обуславливает не только его миграцию и рассеяние, но и концентрации.

Гидрофильное свойство у вольфрама проявлено в некоторых природных системах, в которых его выщелачивание из пород и руд привело к высоким концентрациям совместно с окислами и гидроокислами марганца и железа (псиломелан, гетит и гидрогетит). Содержание вольфрама в подобных рудах составляет 1—7%, причем в лимонитовых (железистых) рудах его больше, чем в псиломелановых (марганцевых). Псиломелан, обогащенный вольфрамом, принято в этих случаях называть тунгомеланом. Месторождения таких руд известны в США (Голконда и Содавилль, штат Невада); подобные рудопроявления установлены в последние годы в Средней Азии.

Характерно, что псиломелан-лимонитовые скопления с вольфрамом образуются, как правило, из термальных источников, проходящих через породы и руды, содержащие легкорастворимые железо, марганец и вольфрам. Возможно, в накоплении подобных руд или натечных образований участвуют воды определенного химического состава, которые способны растворять и переносить растворимые соединения этих элементов. Наиболее вероятный состав таких термальных вод — углекисло-хлоридно-натриевый. При совокупности благоприятных факторов (наличие повышенных содержаний элементов в породах, масштабы процессов и др.) возможны образования промышленных концентраций этого типа.

Атмофильное свойство для вольфрама следует учи-

тивать только при совместном его нахождении с органическим веществом и высоких температурах преобразований пород. В этих условиях вольфрам частично переходит в газовую фазу.

Сера

Стабильных изотопов четыре: 32, 33, 34 и 36. Их распространение в земной коре соответственно составляет: 95,0; 0,76; 4,22 и 0,014%. Протоизотопом серы является изотоп 33.

Кларк серы равен 0,047%, из них 70% представлено сульфидной формой и только около 30% — сульфатной. В гидросфере Земли 0,08% серы, в биосфере — 0,0х, а в метеоритах — 2,67%.

Сера — главнейший анион-осадитель большинства важнейших рудообразующих элементов. Многие из них образуют наиболее распространенные минеральные формы с серой. По геохимической значимости в природных процессах сера уступает лишь кислороду. Только у этих двух элементов земная плотность (отношение веса к объему в земной коре) менее 1 и составляет 0,51—0,55. Это означает, что практически только кислород и сера обладают собственными эффективными объемами в кристаллических структурах минералов. Так же, как и кислород, сера почти в равной с ним степени обладает всеми геохимическими свойствами — от сидерофильного до атмофильного (табл. 18).

По геохимическим классификациям элементов сера ранее относилась только к халькофильным элементам (Гольдшмидт, 1924 и др.).

Сидерофильное свойство у серы выражается в очень высоких ее содержаниях в метеоритах, где она образует сульфидные минералы (пирротин и др.). Исходя из того, что среднее содержание серы в метеоритах, которые отождествляются по происхождению и составу с мантией Земли, превышает ее кларк в земной коре почти в 60 раз, многие исследователи считают, что источники серы глубинного происхождения. Проблема источника серы имеет огромное теоретическое и практическое значение, так как позволяет более объективно подходить к решению генетических вопросов. Совместное нахождение железа и серы в большинстве эндогенных и метаморфогенных месторождений приводит к тому, что часто образуется синхронный парагенезис магнетит—пирит—пирротин. Возможно, в контактово-железородных месторождениях, где возникают эти сульфидно-окисные парагенезисы, сера и первоначально была в тесной связи с железом, а в условиях активного влияния поверхностного кислорода часть железа переходит в кислородные формы. Следует учесть также, что среднее содержание кислорода в метеоритах близко к его содержанию в магнетитовой руде, т. е. равно 28—30%. В этом случае избыток железа образует с сульфидной серой пирротин или пирит.

Литофильное свойство в наивысшей степени проявляется у серы при избытке кислорода, когда она переходит в сульфатное состояние и в зависимости от наличия бария, стронция или кальция образует барит, целестин и ангидрит, а в экзогенных условиях — сульфаты многих металлов.

Роль сульфатной серы подстилающих и вмещающих оруденение пород в образовании сульфидных месторождений ранее поч-

Геохимические свойства серы в природных

Сидерофильное	Литофильное	Халькофильное	Биофильное
+++р	+++р	+++р	+++р
Рассеяние в связи с железом в глубинных частях Земли и метеоритах	Одна из главных форм серы в системах с избытком кислорода — образование сульфатов, окислов и других соединений	Важнейшее свойство серы в халькофильных системах — рассеяние в форме сульфидов в породах и водах (акцессорные и породообразующие — пирит, троилит и т. д.)	Рассеяние в связи с органикой в породах и живых организмах Земли
+++к	+++к	+++к	+++к

Концен

Возможные крупные концентрации железа в системах с недостатком кислорода и серы	Важнейшая форма концентрации серы в условиях избытка кислорода — образование окислов и сульфатов (уникальные по запасам месторождения)	Важнейшее свойство серы и ее аналогов в условиях недостатка кислорода, образование сульфидов и их аналогов в различных типах эндо- и экзогенных месторождений (а также метаморфогенных)	Концентрации в связи с органическим веществом с участием воды — бактерии, растения и др. Накопление в каустобиолитах (нефть, угли, сланцы, торф и т. д.)
---	--	---	--

ти не учитывалась. Однако и литературные источники по многим рудным регионам мира, и месторождения Средней Азии свидетельствуют о том, что сульфатные породы, подстилающие и вмещающие оруденение, являются наиболее характерной их особенностью. Главнейший сульфат вмещающих оруденение сульфатно-карбонатных пород в Кармазаре — ангидрит, возникший в

результате дегидратации гипса при метаморфизме. При этом процессе освобождается огромное количество воды (21% по весу и около 48% по объему), которая, несомненно, активно участвует в преобразовании пород. Сульфат кальция, вовлеченный в этот процесс, создает мощные зоны ангидритизации, алунификации баритизации пород, нередко с сульфидным оруденением.

Ангидрит как минерал, растворимость которого с повышением

Таблица 18

физико-химических системах

Нейтральное (атомарное)	Галогенофильное	Гидрофильное	Атмофильное
++р	++р	+++р	+++р
Характерная форма рассеяния серы в породах и водах в связи с деятельностью бактерий, восстановит. процессов в связи с нефтью и вулканич. деятельностью	Частная форма рассеяния в связи с галогенными соединениями в водной среде	Одна из важнейших форм рассеяния серы в водах Земли — растворимые соединения (сульфатные и др.)	Летучесть серы в связи с вулканич. деятельностью и метаморфизмом органич. вещества (в частном случае сгорание
+++к	++к	+++к	++к

трация

Важнейшая форма накопления серы в связи с восстановительными условиями — органика (бактерии), в парагенезисе с нефтью и вообще с каустобиолитами, при вулканич. деятельности и др.

Частная форма нахождения и возможной концентрации в связи с галогенидами

Важнейшая форма концентрации серы через растворенное состояние. Образование скоплений в связи с органикой и осаждением сульфатов, сульфидов и самородной серы

Возможны концентрации летучих форм серы, возникающих при сгорании органики (подземные пожары, метаморфизм пород на больших глубинах и др.), вулканич. деятельности и т. н. нелогич. процессах

температуры уменьшается, образуется в этих процессах на больших глубинах (500—600 м от поверхности и глубже). Участи сульфатной серы в системе при наличии в ней многих рудообразующих и редких металлов, а также восстановительная обстановка за счет органического вещества из вмещающих пород при

вели к тому, что в этом регионе возникли необычные сульфат-сульфидные месторождения алмалыкского типа (медно-порфировые руды, в которых главнейшие метасоматические и жильные минералы — кварц и ангидрит). Геохимическая роль серы в этом процессе заключалась и в том, что ее концентрация в растворе определяла возможность образования сульфат-сульфидных парагенезисов от глубоких частей рудных зон до приповерхностных. В этом направлении отмечается вертикальная зональность по содержанию серы в каждой паре минералов — от пары ангидрит—пирит с количеством серы (сульфидной и в виде сульфатного аниона) более 50% до пары барит—галенит, в которой серы всего 13—14%. В Кармазаре в эндогенных процессах наличие осадочной литофильной серы — определяющий фактор для всего рудообразования. При ее участии возникают как собственно сульфатные месторождения (алунитовые — Гушсай и др.), сульфат-сульфидные (медно-молибденовые и некоторые полиметаллические месторождения Алмалыка и др.), так и сульфидные с незначительным количеством сульфатов. Эти месторождения, а также золоторудные тесно связаны между собой эндогенным процессом. Решающая роль принадлежит сульфатной сере, которая в огромных масштабах участвует во всех процессах изменений вмещающих пород и является основным источником образования сульфидных руд всего региона. Особо отметим, что наиболее метаморфизованные блоки, где сульфаты в породах не сохранились, весьма перспективны на сульфидное оруденение (северный блок Алмалыкского рудного поля), а в блоках с сохранившимися почти неизменными сульфат-карбонатными породами промышленные сульфидные месторождения не выявлены (центральный блок Алмалыка).

Изучение изотопии серы в сульфат-сульфидных парагенезисах минералов, а также из осадочных сульфатов региона показало, что все сульфаты (осадочные, метасоматические и жильные) имеют утяжеленную серу, характерную для сульфатов морского происхождения, а сера сульфидов, синхронных сульфатам, почти во всех случаях облегчена на 3—5%. Содержание более легкого изотопа серы S^{32} по сравнению с тяжелым S^{34} увеличивается при процессах восстановления сульфатной серы. Именно такое облегчение серы наблюдается и при экспериментальном получении сульфидной серы из сульфатной в присутствии в качестве восстановителя водорода. В Кармазаре восстановителем было органическое вещество, которое присутствует в осадочных породах (доломиты обычно черного цвета и являются сильнейшими восстановителями).

Для выяснения источника серы сульфидных минералов, синхронных сульфатам, изучено распределение в них селена — постоянного спутника серы во всех его формах нахождения.

Селен как более халькофильный, чем сера элемент при восстановлении сульфатной серы до сульфидной и образовании пи-

рита переходит из сульфатного состояния в сульфидное в значительно большей степени, чем сера. По этой причине отмечается обратная зависимость между количеством сульфидов в сульфатной среде и содержанием в них селена. Например, если пирит составляет около 1% от массы ангидрита, то в нем селена около 4 г на 1% находящейся в пирите серы ($\approx 53\%$ серы, а на весь пирит более 200 г/т селена). В то же время во вмещающем ангидрите всего около 0,04 г на 1% серы. Таким образом, в процессе восстановления сульфатной серы вместе с ней, но почти в 100 раз больше восстанавливается селен. С увеличением содержания пирита в массе ангидрита концентрация селена соответственно уменьшается до 0,6 г на 1% серы (около 30 г/т в пирите). Этот пример свидетельствует не о различных источниках серы и селена при образовании сульфат-сульфидных минеральных парагенезисов (Шипулин, 1966), а о том, что халькофильность селена приводит к значительно большему его восстановлению по сравнению с серой.

Халькофильное свойство у серы выражено очень резко и поэтому около 70% ее в земной коре представлено сульфидной формой, в которой сера в виде аксессуарной вкрапленности сульфидов рассеяна в породах различного состава, возраста и происхождения. Количество сульфидов в некоторых толщах пород составляет 1—2%, они являются концентраторами большого комплекса халькофильных элементов. Величина концентраций элементов-примесей в сульфидах зависит не только от общего их содержания в породах, но и от степени халькофильности.

В условиях образования месторождений сера создает уникальные по масштабам концентрации различных металлов — от собственно колчеданных руд, медно-порфировых, полиметаллических, медно-никелевых до кварц-золоторудных с различной сульфидностью. Способность серы к созданию устойчивых соединений почти со всеми металлами привела к тому, что в эндогенных условиях многие из них образуют свои концентрации. Некоторые металлы обладают столь высокой степенью халькофильности, что даже в окислительной обстановке образуют сульфидные соединения — медь в форме ковеллина и халькозина, кадмий — гринокита, железо — пирита и др.

Халькофильность серы широко проявляется не только в твердой фазе, но также в жидкой и газообразной. Сульфидные минералы, как правило, образуются из жидкой фазы, в которой сера в щелочной обстановке находится в виде комплексных сернистых соединений (тиосульфаты и др.), приводящих к возникновению разнообразных сульфидных соединений.

В газообразной фазе халькофильная сера представлена в основном сероводородом, который в нефтегазоносных месторождениях завершает процессы преобразования органического вещества. Содержание сероводорода в природном газе многих газовых

месторождений мира сравнительно высокое и служит сырьевым источником получения серы.

Биофильное свойство у серы проявляется также весьма интенсивно, так как она является одним из важнейших компонентов биосферы и активно участвует в жизни растений и животных. Сера входит в молекулу гемоглобина в крови животных. Имеются серобактерии, которые превращают сульфатную и сульфидную серу в самородную. Этот процесс сопровождается разделением изотопов серы (изотопный сдвиг).

В биофильной форме сера широко рассеяна во всех породах литосферы (особенно в осадочных и осадочно-метаморфических) в связи с присутствием в них органического вещества. При метаморфизме в таких породах образуются метакристаллы сульфидных минералов, все компоненты которых заимствованы из органического вещества или в породе связаны с ним. Обычно за счет серы из органического вещества возникают пирит и пирротин, хотя для некоторых районов не менее характерны сфалерит, галенит, халькопирит и другие сульфиды.

Сера и мышьяк, находящиеся в породах, обогащенных органическим веществом, являются повсеместно спутниками золота, а в некоторых благоприятных случаях сопровождают его промышленные концентрации.

В связи с биофильностью сера нередко образует крупные месторождения, что обусловлено парагенезисом серы и нефти (Уклонский, 1928, 1940), подтвержденном на примере многих месторождений серы и нефти в мире. Согласно этой теории, «где много нефти, там мало серы и наоборот». Имеется в виду самородная сера, образующаяся из сероводорода.

Нейтральное (атомарное) свойство очень характерно для серы, в этой форме она образует в поверхностных частях Земли весьма значительные по запасам месторождения. Это свойство серы так же, как многие другие геохимические свойства элементов является переходным и возникает при изменении режима и параметров природных систем. В этой форме сера встречается и в рассеянии в породах земной коры, и в концентрации. Образовываться такие месторождения могут тремя путями — вулканогенным, биогенным и хемогенным. Вулканогенная сера возникает как в процессе извержения вулканов, так и при их fumarальной деятельности (Камчатка, Курильские острова, Япония и др.). Обычно эта сера селенитая и имеет красноватый цвет. Биогенная сера — результат деятельности бактерий, переводящих другие ее формы нахождения в самородную.

Хемогенная сера образуется путем окисления сероводорода нефтяного происхождения или восстановления сульфатной серы до самородной при участии восстановителей (сероводород, органика и др.). Самородная сера также образуется в результате метаморфизма карбонатно-сульфатных пород, обогащенных органикой (Каратау, КазССР и др.), и в зоне окисления сульфидных

месторождений, где она является промежуточным звеном между сульфидами и сульфатами.

Галогенофильное свойство выражено у серы значительно слабее, чем другие свойства. Однако благодаря ему, сера частично связана с соленосными отложениями, в которых представлена как в виде собственно серосодержащих минералов (гипс, ангидрит и другие), так и соединениями с галоидами (каинит и др.). Данное свойство серы детально не изучено.

Гидрофильное свойство проявлено резко и выражается, за редким исключением, высокой растворимостью солей серы (особенно сульфатов металлов). Благодаря этому в гидросфере серы почти вдвое больше, чем в литосфере. В условиях зон окисления сульфидных месторождений или кор выветривания различных пород большая часть элементов из минеральных форм нахождения (в основном сульфиды) переходит в раствор и мигрирует. В морях и океанах сера отлагается в виде различных сульфатов (гипс, реже ангидрит, барит, целестин), которые и представляют собой уникальные концентрации.

Атмофильное свойство у серы особенно наглядно проявляется при вулканических явлениях, естественных подземных пожарах (угли, сланцы, колчеданные руды и др.), а также при обжиге и металлургических процессах переработки руд, содержащих сульфидные минералы. В некоторых случаях благодаря летучести и сублимации образуются концентрации самородной серы. Соединение некоторых металлов с серой способствует большей летучести этих соединений (с ртутью, мышьяком, сурьмой, золотом и др.).

Селен

Селен в земных условиях представлен шестью стабильными изотопами со следующей распространенностью в породах: 74—0,87%; 76—9,02; 77—7,58; 78—23,51; 80—49,82; 82—9,19%. Протоизотопом является изотоп 78.

Кларк селена— $5 \cdot 10^{-6}\%$, или 0,05 г/т. В метеоритах селена $1,0 \cdot 10^{-3}\%$, а в гидросфере— $4 \cdot 10^{-7}$. В изверженных породах селен распределен равномерно и составляет $5 \cdot 10^{-6}\%$, в осадочных его содержание значительно выше— $6 \cdot 10^{-5}\%$.

В изоморфных рядах В. И. Вернадского (1910) селен находится в XVIII ряду вместе с серой и теллуром. В природных системах он нередко образует самостоятельные концентрации, хотя важнейшей его формой является изоморфное вхождение в сернистые минералы в качестве элемента-примеси. Последнее имеет практическое значение, так как селен из сульфидных руд извлекается при их комплексном использовании.

По известным геохимическим классификациям элементов селен относится главным образом к халькофильным, хотя обладает также сидерофильными (Шоу, 1960; Реслер, Ланге, 1965) и био-

Таблица 19

Геохимические свойства серы, селена и теллура в природных физико-химических системах

Элемент	Состояние элемента	Сидерофильное	Литофильное	Халькофильное	Биофильное	Нейтральное	Галогенофильное	Гидрофильное	Атмофильное
Сера	Рассеяние	++	++	++	++	++	++	++	+
	Концентрация	++к	++к	++к	++к	++к	++к	++к	++к
Селен	Рассеяние	+	+	+	+	+	+	+	+
	Концентрация	++к	++к	++к	++к	++к	++к	++к	++к
Теллур	Рассеяние	+	+	+	+	+	+	+	+
	Концентрация	++к	++к	++к	++к	++к	++к	++к	++к

фильными (Шоу, 1960) свойствами, по В. И. Вернадскому, входит в группу циклических элементов.

Имея все геохимические свойства, присущие материи, селен как рассеян в геосферах Земли, так и создает уникальные по масштабам концентрации.

Рассмотрим геохимию селена по его свойствам (табл. 19).

Сидерофильное свойство у селена проявляется достаточно резко, поэтому его содержание в метеоритах более чем в 300 раз превышает кларк в земной коре. Следует полагать, что в этих условиях селен находится как изоморфно с серой, так и в виде соединений с металлами (селениды). Примечательно, что такие элементы, как сера, селен и теллур, обладающие высокой летучестью и большими размерами ионов (в виде сульфидов и их аналогов), в состоянии рассеяния в повышенных содержаниях тяготеют к метеоритам, т. е. к породам, характерным для центральных частей Земли, что отвечает их сидерофильности.

Очевидно, в природных системах возможны условия для возникновения локальных концентраций селена в связи с железом — изверженные породы железистого состава (лавы вулканогенных пород, траппы и др.).

Литофильное свойство характерно для селена и в рассеянии, и в условиях концентрации. Значительная часть элемента находится в породах в кислородных соединениях, которые нередко устойчивы и в пределах рудных месторождений, содержащих селен. Окислы, селенаты и селениты проявляются в зонах окисления сульфидных руд, однако промышленных скоплений почти не образуют. В связи с тем, что селен по отношению к сере

в пирите более халькофилен (почти в 1,5 раза), при образовании сульфат-сульфидных минеральных парагенезисов он в значительно большей степени концентрируется в сульфидах, чем в сульфатах (Бадалов и др., 1969).

Халькофильные свойства у селена выражены особенно резко и проявляются как в образовании устойчивых соединений с металлами — селенидов, так и в замещении серы в сульфидах и сульфосолях. Число селенидов с каждым годом резко увеличивается. В последнее время установлены селениды золота и серебра (фишессерит), молибдена (дрисдаллит) и др. Наличие селена в сернистых соединениях — наиболее характерная форма как при его рассеянии в породах, так и в концентрациях в сульфидных месторождениях различных генетических типов. При этом не отмечается какой-либо закономерности в распределении содержаний селена в сульфидных минералах в зависимости от температуры их образования. Имеется много сведений о повышенных количествах селена в высокотемпературных минералах (Синдеева, 1959), однако не менее характерна и обратная картина, когда содержание селена возрастает в наиболее низкотемпературных (от медно-никелевых до ртутно-сурьмяных). Содержание селена в сульфидных минералах зависит только от его наличия в рудообразующей системе, в которой вмещающие породы являются активной средой. В связи с этим выделяются целые геохимические провинции, в которых сульфиды всех месторождений обогащены селеном (Карамазар, Центральные Кызылкумы, юго-западные отроги Гиссарских гор и др.).

Практически во всем мире селен извлекается попутно при комплексном использовании сульфидных руд (колчеданных, свинцово-цинковых, медно-молибденовых, медно-никелевых и других), в которых его минералы-концентраторы и носители — молибденит, пирит, пирротин, галенит, халькопирит и др. Собственные минералы селена, хотя и распространены широко, представляют лишь минералогический интерес.

В акцессорных сульфидах, рассеянных во всех породах, содержится значительное количество селена, который может создавать локальные концентрации. В некоторых случаях в породах, обогащенных органикой, ураном, медью и другими металлами, возникают селениды, представленные мельчайшей вкрапленностью (Ченцов, 1959, и др.).

Биофильным свойством селен обладает и в состоянии рассеяния, и в концентрациях в породах, обогащенных органическим веществом. Селен — биофильный элемент с особой чувствительностью к солнечному свету.

Локальные концентрации селена в виде месторождений представлены обычно горючими и медистыми сланцами, углями и т. д. При естественном и искусственном сгорании подобной органики селен улетучивается в атмосферу. Содержания селена в каолинитах нередко довольно высокие и могут представлять прак-

тический интерес. Возможно, основная масса селена в сульфидных рудах, приуроченных к породам, обогащенным органическим веществом, заимствована из пород, т. е. прошла биофильную стадию своего геохимического цикла. При отсутствии же серы возникают селениды или самородный селен как обособленно, так и в форме примеси в самородной сере.

Нейтральное свойство также характерно для селена как в рассеянии в породах, так и в концентрациях.

Концентрируется самородный селен в различных условиях: а) при сгорании угля (подземные пожары) и других каустобиолитов селен из газовой фазы частично переходит в кристаллическое состояние (на холодных участках) и образует кристаллы чистого селена; б) при извержении некоторых вулканов селен, иногда в очень высоких концентрациях, оказывается в самородной сере, которая от его примеси приобретает красноватый цвет разной интенсивности (в зависимости от содержания); в) в резко восстановительных условиях в породах, претерпевших процессы растворения и переотложения (Савельев, 1964); г) в самородной сере, образующейся в породах как из сульфата, так и из сероводорода (в одном случае при восстановлении, в другом — при окислении) в связи с парагенезисом нефти и серы (Уклонский, 1940). Образование подобными способами самородной серы с селеном приводит к уникальным по масштабам концентрациям, имеющим огромное практическое значение. Отметим, что из всех типов природных концентраций серы наименьшее содержание селена характерно для самородной серы, возникающей при участии органического вещества в связи с парагенезисом нефти и серы. Именно такая сера необходима для получения чистой (безселенистой) серной кислоты, тогда как серная кислота, вырабатываемая при металлургии сульфидных минералов, в той или иной степени содержит селен.

Таким образом, самородный селен широко распространен в природных условиях как в виде самостоятельных выделений, так и в сочетании с самородной серой.

Галогенофильное свойство у селена проявляется сравнительно слабо, однако он участвует в галогенидных системах, не создавая в них собственных минеральных форм, т. е. селен в этих условиях в большей степени склонен к рассеянию, чем к концентрации.

Гидрофильное свойство у селена выражено более резко, так как он относительно легко переходит в водные растворы, из которых затем отлагается в различной форме — с органическим веществом (биофильность), с сульфидной серой (халькофильность), в самородной форме (нейтральность) и т. д. Почти все основные свойства любого химического элемента проявляются через его гидрофильность. Наиболее характерным примером является зона окисления сульфидных месторождений, в которой в прямой зависимости от степени гидрофильности элементы либо

концентрируются (с наиболее устойчивыми к растворению минеральными формами), либо выносятся за пределы месторождений.

Атмофильное свойство для селена особенно характерно, так как значительная его часть в некоторых природных системах проходит через газовую фазу. Особенно интенсивно проявлено это свойство при вулканической деятельности, когда большинство элементов переходит в газообразное состояние, из которого часть рассеивается в атмосфере, часть растворяется в водах или осаждается в твердом виде. То же происходит с селеном при естественных процессах сгорания каустобиолитов, а также в технологических циклах обработки руд и пород. Только при обжиге известняков и доломитов, обогащенных органическим веществом, ежегодно в атмосферу улетают огромные количества селена, серы, теллура и других биофильных элементов.

Теллур

В геосферах Земли теллур представлен восемью стабильными изотопами со следующей распространенностью: 120 — 0,089%; 122 — 2,46; 123 — 0,87; 124 — 4,61; 125 — 6,99; 126 — 18,71; 128 — 31,79 и 130 — 34,48. Протоизотопом является изотоп 124.

Кларк теллура очень низкий — $1 \cdot 10^{-7}\%$, или 0,001 г/т. В изверженных породах он распределен равномерно и содержится в кларковых количествах, тогда как в осадочных породах его в 10 раз больше, т. е. $1 \cdot 10^{-6}\%$, а в метеоритах в 50 раз больше — $5 \cdot 10^{-5}\%$. Эти особенности поведения теллура обусловлены его геохимическими свойствами, которые определяют все закономерности рассеяния и концентрации.

В изоморфных рядах В. И. Вернадского (1910) теллур оказался в одном ряду с серой и селеном. В отличие от селена теллур обладает более резко выраженной степенью халькофильности. Этим в основном объясняется и то, что наряду с рассеянием в сульфидных рудах в качестве изоморфной примеси теллур часто представлен в них и в собственных минеральных формах.

В геохимических классификациях элементов теллур попадает в группы как халькофильных, так и сидерофильных (Шоу, 1960; Реслер, Ланге, 1965) элементов, а в классификации В. И. Вернадского он оказался в группе циклических элементов. Фактически же теллур обладает и многими другими геохимическими свойствами (см. табл. 19).

Сидерофильное свойство у теллура определяется по его резко повышенному содержанию в метеоритах, которое больше кларка в породах почти в 500 раз. По сравнению с остальными геохимическими свойствами данное свойство у теллура весьма необычно (так же, как у селена и серы). При столь интенсивной халькофильности и атмофильности наличие сидерофильного свойства определяется только нахождением элементов в различных физико-химических системах.

Рассматриваемое свойство теллура выражено в его рассеянии в породах, обогащенных железом. Возможны частные случаи возникновения его локальных концентраций в сидерофильных условиях.

Литофильное свойство у теллура развито более резко, чем у селена. Теллур образует разнообразные устойчивые кислородные соединения, которые возникают чаще всего в зонах окисления сульфидных месторождений, обогащенных теллуридами. Наиболее характерны из них руды золото-теллуридных месторождений, в которых иногда теллуриды золота, серебра, висмута и других металлов являются главнейшими полезными компонентами руд. Помимо окислов теллура (теллурит и др.) образуются безводные и водные теллулаты и теллуриты, в которых теллур находится в соединении с железом, свинцом, медью, висмутом, ртутью, цинком, марганцем и другими элементами. Многие литофильные соединения теллура малорастворимы и поэтому могут создавать локальные концентрации в зонах окисления.

Халькофильное свойство для теллура — одно из характернейших. Из триады сера — селен — теллур последний наиболее халькофилен. Определение степени халькофильности этих элементов в пиритах показало (Бадалов, 1971), что, если селен халькофильнее серы всего в 1,4 раза, то теллур, по сравнению с селеном — в 34 раза, т. е. теллур более халькофилен, чем сера почти в 50 раз. Естественно поэтому, что сначала у многих металлов возникают теллуриды, затем селениды и, наконец, сульфиды. Наиболее распространены теллуриды висмута, серебра, золота, меди, железа, свинца, а в последние годы открываются все новые редкие теллуриды платиновых металлов и др. При избытке серы в сульфидных рудах теллур значительно рассеян в сернистых соединениях — висмутине, галените, пирите, халькопирите, молибдените и других, из которых он практически извлекается. Характерно, что вхождение теллура в сульфидные минералы в значительной степени зависит от наличия в них селена, так как непосредственное замещение серы теллуrom считается маловероятным (Щербина, 1972). В то же время при наличии повышенных содержаний теллура в сульфидах (около 0,0х%) он, как правило, представлен собственно теллуридами, образование которых нередко связано с распадом твердых растворов.

Резко выраженная халькофильность теллура приводит к его рассеянию во всех сернистых соединениях. В одних случаях это теллур в аксессуарных сульфидах пород, т. е. кларковое рассеяние, в других (в рудных телах и месторождениях) — это относительная концентрация элемента, который при комплексном использовании каждого сульфида может извлекаться.

Рассеянные элементы, подобные теллуру, селену, висмуту, таллию и др., в крупных по масштабам сульфидных месторождениях (и в целом рудных полях, районах и регионах) обособленных концентраций, как правило, не образуют, так как рассеяны во всех

сульфидных минералах этих руд, среди которых возможны редкие обособления теллуридов и других редких минералов. Минеральные формы этих элементов в виде концентраций, имеющих практическое значение, образуются обычно в тех районах, где крупные сульфидные месторождения либо отсутствуют, либо сульфиды представлены мелкими проявлениями. Эта особенность нахождения самостоятельных концентраций типична и для теллура. Необходимо особо подчеркнуть, что общие запасы редких и рассеянных элементов, находящихся в крупных сульфидных месторождениях и их полях, таковы, что при благоприятном для их концентрации сочетании факторов каждый из них мог бы создать достаточно большие месторождения.

Из всех геохимических свойств теллура халькофильность имеет наибольшее практическое значение.

Биофильное свойство у теллура так же, как у селена определяется его накоплением в органическом веществе. В зависимости от формы нахождения органического вещества (рассеяние в породах или локализация в виде месторождений) теллур либо рассеян, либо создает концентрации, как правило, в комплексе с другими биофильными элементами. В природных концентрациях элементов типа медистых и горючих сланцев, углей и других органогенных образований теллур находится в повышенных содержаниях, что при процессах метаморфизма приводит к образованию тончайшей вкрапленности различных теллуридов. При комплексном использовании подобных природных концентраций из них извлекается теллур.

Нейтральное свойство у теллура проявляется в условиях избытка кислорода и дефицита серы. Самородный теллур образуется как в эндогенных, так и в экзогенных условиях в месторождениях различных типов, но главным образом золоторудных. Сильно выраженная халькофильность приводит к тому, что самородный теллур может быть устойчивым только при отсутствии или окислении сульфидной серы. Подобные условия возникают либо в зоне окисления теллуридно-сульфидных месторождений, либо в завершающие стадии образования сульфидных руд, когда концентрация серы резко понижается, а теллур (при его избытке в локальных участках) может выпадать в атомарном виде. Чаще всего самородный теллур образует обособленные скопления (весом до 10 кг) в кварце, иногда в парагенезисе с алтаитом и сиванитом («Минералогия редких элементов», т. II, 1964), которые характерны для кварцево-сульфидно-золоторудных месторождений. В более мелких выделениях и значительно чаще, чем в предыдущем случае, он встречается в галенитах различных типов месторождений (скарново-шеелитовых, золоторудных и др.). При этом мельчайшие выделения теллура являются результатом распада твердого раствора, который первоначально представлял собой однородное соединение.

Галогенофильное свойство у теллура выражено столь же слабо, как и у селена, что связано с очень малой устойчивостью галогенидов теллура. Обладая этим свойством, теллур больше склонен к рассеянию, чем к концентрации.

Гидрофильность проявляется у теллура как в растворимости большинства его соединений, так и в образовании водных соединений (особенно с железом, медью и висмутом). Благодаря этому свойству значительная часть теллура, проходя через растворенное состояние, участвует во многих процессах, которые приводят как к его рассеянию, так и к концентрации. Последние возникают в связи с органическим веществом, сульфидной серой, избытком кислорода и т. д. Известно, что химические реакции протекают преимущественно в жидкой среде или при ее непосредственном участии. По этой причине гидрофильное свойство у большинства химических элементов является одним из важнейших, так как только благодаря ему многие элементы могут проявлять и все другие геохимические свойства.

Атмофильное свойство у теллура выражено резко, что приводит к его улетучиванию в атмосферу при различных естественных процессах. Летучесть теллура увеличивается в присутствии органического вещества, ртути, селена, серы и других элементов. В технологических процессах теллур в больших количествах переходит в газовую фазу и загрязняет атмосферу. Это свойство приводит в основном к его рассеянию, хотя возможны и локальные условия, при которых через атмофильное свойство теллура способен создавать концентрации (в связи с органикой).

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ VII и VIII ГРУПП ТАБЛИЦЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Из большого числа элементов этих групп ниже рассматриваются только марганец, рений, железо и никель, которые представляют наибольший интерес в процессах рудообразования.

Марганец

В природных условиях марганец представлен одним стабильным изотопом 55, который является и его протоизотопом. Кларк марганца в земной коре составляет 0,1%. Распределение его в метеоритах в геосферах Земли следующее: в хондритах — 0,31%, в металлической фазе не обнаружен, в сульфидной — 0,046, в среднем — 0,21. В интрузивных породах: в ультраосновных — 0,15%, основных — 0,2, средних — 0,12 и кислых — 0,06. В осадочных породах марганца 0,067%. В гидросфере содержание его сравнительно низкое и составляет всего 0,002 г/т ($2 \cdot 10^{-7}\%$), а в живом веществе — $1 \cdot 10^{-3}$, или 0,001%. Отношение кларковых содержаний железа к марганцу от 46 до 50. Генетический смысл этого отношения для различных природных условий впервые рас-

смотрел В. И. Вернадский (1934). Марганец весьма активен в природных процессах и поэтому в изоморфных рядах В. И. Вернадского (1909) он оказался в четырех рядах: а) в I (трехвалентные элементы) совместно с алюминием, железом, хромом и др. в различных алюмосиликатах и силикатах алюминия; б) в IX (двухвалентные) совместно с магнием, железом, цинком и др. в различных породах (силикатных, карбонатных и др.); в) в XIII (двухвалентные) с кальцием и магнием (в основном в карбонатных породах и минералах) и г) в XVI (четыревалентные) с кремнием, титаном, цирконием, оловом и торием в условиях концентраций этих элементов, когда они могут частично замещаться марганцем. По геохимическим свойствам марганец оказался в различных группах или классах: литофильный (В. М. Гольдшmidt, В. В. Щербина), пегматитофильной (Е. Садецкий-Кардош), циклической (В. И. Вернадский), в группе железа (А. Н. Заварицкий), в элементах средних магм (А. Е. Ферсман). Фактически марганец обладает и другими геохимическими свойствами, которые проявляются в определенных природных процессах (табл. 20).

Необходимо отметить, что количественное распределение марганца в различных природных объектах в значительной степени зависит от геохимии железа. Независимо от геохимических свойств, возникающих у химических элементов в различных физико-химических

Таблица 20

Геохимические свойства рения, железа, никеля и марганца в природных физико-химических системах

Элемент	Состояние элемента	Сидерофильное	Литофильное	Халькофильное	Биофильное	Нейтральное	Галогенофильное	Гидрофильное	Атмофильное
Рений	Рассеяние Концентрация	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +
Железо	Рассеяние Концентрация	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +
Никель	Рассеяние Концентрация	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +
Марганец	Рассеяние Концентрация	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +	+ + + + + +

системах, величина отношения железа к марганцу будет резко уменьшаться от эндогенных (глубинных) систем к поверхностным (от 100 до 10 к 1 для эндогенных условий, когда железо находится в избытке по сравнению с марганцем и от 10 до 0,1 к 1 — для экзогенных условий, когда могут возникать обособленные концентрации марганца и железа в виде их окислов или гидроокислов).

Сидерофильное свойство выражается у марганца в его тяготении к железу в условиях концентрации, хотя и в кларковых содержаниях марганец также почти везде находится совместно с железом. Марганец менее сидерофилен, чем железо, и поэтому особенно высоких концентраций с ним не образует. Характерно, что если в силикатной части метеоритов марганца почти в 3 раза больше кларка земной коры, то в среднем на метеоритное вещество его количество составляет всего 0,21%, т. е. только в 2 раза превышает кларк.

Литофильное свойство у марганца проявлено наиболее резко, что выражается как в его рассеянии, так и в образовании концентраций различных генетических типов — от магматогенных, гидротермальных до экзогенных (кора выветривания, осадочные отложения и т. д.).

В виде кислородных соединений марганец находится в 2-, 3- и 4-валентной форме. Причем низкие степени его окисления (2- и 3-валентные формы) более характерны для эндогенных условий, в которых марганец легко замещает алюминий, железо, магний и кальций в силикатах, алюмосиликатах и окисных соединениях, которые в результате процессов разрушения и выветривания переходят в наиболее распространенную 4-валентную форму (MnO_2). При отсутствии серы цинк совместно с марганцем входят в структуру магнетита с образованием редкого минерала франклинита $(Fe, Zn, Mn)O \cdot (Fe, Mn)_2O_3$. Минералы марганца в эндогенных условиях возникают, как правило, в самих вмещающих породах, резко обогащенных им, т. е. почти во всех случаях источник марганца имеет местное происхождение. Чаще всего это осадочные или вулканогенно-осадочные породы, в которых есть либо локальные концентрации (обычно пиролюзита или псиломелана), либо марганец входит в состав минералов пород чаще всего магнезиально-карбонатного состава. При метасоматических или метаморфических преобразованиях подобных пород возникают необычные минеральные парагенезисы, в которых марганец образует собственные минеральные виды или их разновидности (гранаты, пироксены, амфиболы и др.). В случае наложения силикатных растворов на скопление марганцевых окислов в них образуются полные комплексы марганцевых минералов — от ортосиликатов (тефрит, спессартин и др.) через метасиликаты (родонит, бустамит, Mn-волластонит и др.) до полисиликатов. В условиях потенциальной золотоносности осадочных пород образующиеся кварцевые метасоматиты и линзующиеся кварцевые тела нередко содержат повышенные количества золота.

Весьма интересна роль окислов и гидроокислов марганца в концентрации вольфрама из горячих источников некоторых районов Киргизии, Узбекистана (Королева и др., 1975; Скрябин и др., 1977), а также США (месторождение Голконда, штат Невада), когда марганец представлен псиломеланом и тунгомеланом. Из важнейших рудообразующих элементов марганец образует совместные с вольфрамом минеральные виды и в эндогенных условиях — вольфрамит и особенно гюбнерит.

Следует отметить также парагенетическую связь между наличием марганца в магнезиальных карбонатах (доломитах) и содержанием в них цинка, меди и других элементов, что приводит к естественному накоплению в магнезиальных метасоматитах полиметаллического оруденения. Вхождение марганца и железа в магнезиальные карбонаты (изоморфизм по IX и XIII рядам В. И. Вернадского) способствовало одновременному нахождению в них и рудных элементов, которые при разложении создали обособленные минеральные виды. Отметим, что в подобных условиях все возникающие минералы (силикаты, окислы, сульфаты и сульфиды) марганцевые или марганецсодержащие (сфалериты, пириты, халькопириты). Наличие марганца в породах нередко является индикатором и на возможную золотоносность самих пород и возникновение собственно золотого оруденения.

Содержание марганца в виде примеси в жильных карбонатах иногда используется в качестве признака на возможное свинцово-цинковое оруденение (Кургашинканское рудное поле в Алмалыкском рудном районе), а появление фиолетовой окраски у метасоматического и особенно у жильного ангидрита служит индикатором на медно-молибденовое оруденение алмалыкского типа. При преобразовании скоплений окислов и гидроокислов марганца (4-валентный) в эндогенных условиях возникают системы с избытком свободного кислорода, так как марганец переходит в 2- и 3-валентные формы, которые требуют меньше кислорода, чем его было в исходном веществе. В зависимости от масштабности процессов и их химизма здесь возможны необычные парагенезисы минералов — от пиролюзита до сульфидных соединений марганца. Марганец образует аналогичные железу кислородные соединения в 2- и 3-валентной форме — от манганозита (MnO) через курнакит (Mn_2O_3) до гаусманита (Mn_3O_4). Из кислородных соединений марганца особыми сорбционными свойствами обладают его экзогенные перекисные соединения (пиролюзит, полианит, псиломеланы — асболаны и др.), которые нередко являются концентраторами многих ценнейших элементов — рения, вольфрама, золота, никеля, кобальта, цинка, свинца, молибдена, меди, циркония и др. Наиболее типичным примером подобных образований служат железо-марганцевые конкреции мирового океана, запасы которых практически неисчерпаемы. В конкрециях среднее содержание марганца составляет 16—21%, а железа — 12—17%.

Халькофильное свойство у марганца проявляется слабо, хотя в условиях избыточной сульфидной серы он образует различные соединения с серой. В отличие от железа и других металлов марганец образует с халькофильными элементами очень простые типы соединений: алабандин (MnS), гауэрит (MnS_2), нинингерит (Fe, Mg, Mn) S . Исключением являются такие сложные сульфиды, как самсонит ($Ag_4MnSb_2S_6$) и дюрфельдит $Pb(Ag, Cu, Fe)MnSb_2S_6$. Селениды и теллуриды марганца пока не выявлены. Для сульфидов характерно тяготение к месторождениям золота; почти на всех золоторудных объектах мира известны находки алабандина. Несмотря на значительную редкость сульфидных соединений марганца, он как в состоянии рассеяния, так и в концентрациях, частично находится в сульфидных минералах в халькофильной форме. Это особенно характерно для марганца в массивных колчеданных рудах, в которых обычно сульфиды марганца отсутствуют, и он весь содержится в виде примеси в сульфидных минералах.

Биофильное свойство у марганца проявляется слабо, в живых организмах его сравнительно мало (всего около 0,001%). В золе некоторых видов растений устанавливаются повышенные содержания, что иногда коррелируется с молибденом и другими рудообразующими элементами.

Марганец по биогеохимической классификации элементов входит в группу элементов микропитания, необходимых для нормального роста растений (Левинсон, 1976). В этой группе он находится совместно с железом, медью, цинком, бором, молибденом и др. Учитывая тяготение марганца к растениям, следует считать, что значительная часть его в осадочных и осадочно-метаморфических породах находится в связи с органическим веществом. Это создает рассеяние марганца, хотя и возможны конкретные локальные условия, при которых марганец при участии органического вещества образует концентрации.

Нейтральное свойство для марганца в природных условиях пока не известно. Обособленно он не встречен ни в самородном виде, ни в виде интерметаллических соединений, ни в металлической фазе метеоритов. Несмотря на это марганец следует ожидать в самородной форме, хотя он в этом виде значительно менее устойчив, чем железо, так как обладает уникальной способностью соединяться с кислородом, т. е. литофильным свойством. Наиболее вероятны его интерметаллические соединения с элементами платиновой группы и семейства железа в условиях повышенных содержаний марганца в системе, а также отсутствие в ней кислорода и избытка серы. В этих условиях марганец может находиться в нейтральной форме, которая не является устойчивой и при изменении первоначальных условий он перейдет в более устойчивые кислородные соединения или окажется в виде примеси в халькофильных формах.

Галогенофильное свойство у марганца выражено интенсивно, хотя для него неизвестны фториды.

Из хлоридных соединений известны: хлоромангнетит и скаккит ($MnCl_2$), хлорманганокалит (K_4MnCl_6) и кемпит ($Mn_2Cl(OH)_3$). За последние 20 лет новые галогенидные соединения марганца не установлены, что обусловлено, вероятно, малой их устойчивостью в связи с легкой растворимостью в воде. По этой же причине марганец более подвержен рассеянию в жидкой фазе, чем концентрации в твердом состоянии.

Гидрофильное свойство у марганца проявлено особенно резко, так как благодаря его растворению и переносу в моря и океаны возникают грандиозные по распространенности и уникальные по запасам железо-марганцевые конкреции, которые помимо марганца и железа содержат комплекс ценнейших элементов. По сравнению с кларком в земной коре (0,1%) содержание марганца в морях и океанах в среднем составляет всего 0,002 г/т, или $2 \cdot 10^{-7}\%$, что почти в 500 000 раз меньше. Несмотря на это за последние 250—300 млн. лет на дне океана возникли подобные скопления окислов и гидроокислов марганца и железа. Следует полагать, что именно по причине образования осадков в виде железо-марганцевых конкреций в воде морей и океанов в настоящее время содержания железа и особенно марганца очень низкие. Железо и марганец переходят в наиболее устойчивые в этих условиях окисные и перекисные соединения типа окислов и гидроокислов, которые возникают при избытке свободного кислорода, растворенного в воде (в наибольшей степени до глубин 150—200 м), а затем уже в готовом виде (тонкодисперсные или коллоидные взвеси) опускаются на дно, где и создают конкреции.

Таким образом, гидрофильность марганца благодаря его рассеянию в жидкой фазе способствует образованию самых крупных по масштабам концентраций, которые в ближайшие годы станут важнейшим видом минерального сырья на комплекс весьма ценных элементов.

Атмофильное свойство у марганца проявляется обычно при высоких температурах и наличии элементов и компонентов, способствующих его улетучиванию (углерод, ртуть и др.). Особенно интенсивно атмофильность многих элементов отмечается при извержении вулканов, естественном подземном горении колчеданных руд и каустобиолитов и др., а также в результате техногенных процессов.

Рений

В геосфере представлен двумя стабильными изотопами, которые имеют следующую распространенность: 185 — 37,07% и 187 — 62,93%. Протоизотоп рения — 185. Рений — один из редчайших элементов земной коры, его кларк составляет всего $7 \cdot 10^{-8}\%$, или 0,0007 г/т. Распределен в изверженных породах и

метеоритах сравнительно равномерно — его количество колеблется от 6,7 до $8 \cdot 10^{-8}\%$. Рений — наиболее рассеянный элемент как в породах, так и в рудах, где редко образует собственные минеральные формы. В изоморфные ряды В. И. Вернадского (1910) рений не вошел, хотя хорошо известна его приуроченность к сернистым соединениям, где он замещает молибден (до 5 вес. %).

Обладая многими геохимическими свойствами, рений нередко образует необычные формы, которые иногда способствуют возникновению его промышленных концентраций.

Во многих геохимических классификациях элементов рений отнесен к классу сидерофильных, а по В. И. Вернадскому (1910), считается циклическим.

Кратко рассмотрим геохимические свойства рения в природных системах (табл. 20).

Сидерофильное свойство у рения выражено резко и проявляется в повышенном содержании в метеоритах (в 5 раз выше кларка), что свидетельствует о его родстве с железом и никелем, с которыми он рассматривается совместно.

В связи с сидерофильностью рений рассеян в породах, обогащенных железом. В этих же условиях он, вероятно, может создавать локальные концентрации в базальтах, траппах и других породах, где при избытке железа и недостатке серы и кислорода находится в самородном состоянии.

Литофильное свойство у рения выражено очень слабо и поэтому в кислородных соединениях (окислах, силикатах) он встречается редко и в малых количествах (до 1—2, чаще 0,01—0,1 г/т). Исключение составляют колумбит (2,6 г/т по данным И и В. Ноддак, 1935), псиломелан (2 г/т), вульфенит (11 г/т) и повеллит (170 г/т). Последние три минерала изучены из месторождений Алмалыкского рудного района и характеризуют зоны окисления собственно молибденовых месторождений (Умбетты), либо обогащенных молибденом рудных зон (Кальмакыр, Кургашикан и др.). В первичных рудах рений тяготеет к минералам молибдена (молибдениту), поэтому возможно, что в некоторых вторичных молибденовых минералах, возникших *in situ* по молибдениту (повеллит), рений содержится благодаря реликтам неокисленного дисульфида молибдена. Примечательно, что литофильное свойство рения проявляется чаще всего при наличии молибдена. Вероятно, рений и в кислородных соединениях замещает молибден, и поэтому концентрации его следует ожидать в зонах окисления молибденовых месторождений рениевых геохимических провинций.

Халькофильное свойство у рения проявлено наиболее резко, особенно в условиях сульфидных систем при избытке серы в дефиците кислорода. Хотя это свойство — одно из характернейших для рения, его халькофильность относительно молибдена в молибдените значительно ниже и составляет всего 0,3,

т. е. вместо 300 г/т рения, что соответствует по степени концентрации содержанию 60% молибдена в молибдените, количество рения в среднем в нем составляет около 110 г/т (минеральный кларк по В. В. Иванову, 1969).

Единственным концентратором рения в эндогенных рудах является молибденит. Содержание рения в нем зависит в основном от геохимической провинции, в пределах которой оно значительно изменяется от граммов на тонну до 5% и более (50 000 г/т). Рудные районы, поля и месторождения, обогащенные рением, представлены молибденитами, в которых содержание рения в среднем на месторождение достигает 0,1% и более. По содержанию рения в молибденитах наиболее интересны месторождения Алмалыка (УзССР), Коунрада, Бошекуля (КазССР), Каджаран (АрмССР) и др. Эти районы относятся к рениевым геохимическим провинциям. В отличие от эндогенных месторождений, в молибденитах которых более 10—100 г/т рения, т. е. отношение молибдена к рению находится в пределах от 60 000 (при 10 г/т) до 600 при (1000 г/т), в месторождениях иного типа содержание рения и молибдена одинаково (по 1 г/т в руде), т. е. это отношение составляет 1:1.

В связи с процессами превращений элементов изотоп рения ^{187}Re переходит в изотоп осмия ^{187}Os . С учетом периода полураспада за 300 млн. лет при 1000 г/т рения возникает 3,5 г/т осмия ^{187}Os . Таким образом, благодаря халькофильности рений обычно и образует свои концентрации, имеющие промышленное значение. Практически он извлекается из молибденитов, где находится в виде элемента-примеси независимо от содержания (минералы рения в молибденитах, даже при содержаниях более 1% пока не обнаружены). В последние годы установлены некоторые сернистые соединения рения с медью в рудах джезказганского типа. Наиболее устойчивыми соединениями рения следует считать ReS_2 и ReSe_2 .

Биофильное свойство у рения в природных условиях проявляется очень широко. В комплексе с другими биофильными элементами он концентрируется в органическом веществе осадочных пород. В этой же форме значительная часть рения рассеяна во всех породах, содержащих органическое вещество.

Наиболее интересны в отношении концентрации рения породы и руды типа медистых сланцев (мансфельдские), горючих сланцев (Средняя Азия), углей различного возраста и степени метаморфизации, нефтей и продуктов их изменения, медистых песчаников джезказганского, удоканского типов и др.

Медистые сланцы по комплексу ценнейших элементов и формам их нахождения наиболее оптимальны для извлечения рения. По этой причине еще в 1914 г. из мансфельдских медистых сланцев впервые в промышленных количествах был получен металлический рений. Не менее интересны по геохимической значимости рения руды джезказганского типа, из которых он также извле-

кается. Их в первую очередь следует относить к рениевым, а затем уже к медным и др.

В горючих сланцах Средней Азии из элементов-примесей рений представляет наибольший интерес как по содержанию, так и по возможности его извлечения при их комплексном использовании.

Угли и другие каустобиолиты, как правило, в отношении рения и других халько-биофильных элементов представляют интерес только в относительно молодом возрасте. Наиболее богаты рением обычно бурые угли мезозойского и кайнозойского периодов при условии их образования в пределах рениевых провинций. Примером может служить Ангренское месторождение бурых углей, находящееся в Чаткало-Кураминской геохимической рениевой провинции. При этом устанавливаются определенные закономерности распределения рения в органическом веществе в зависимости от его состава, возраста и происхождения. В органическом веществе пород земной коры рений первоначально присутствовал в виде металлоорганических соединений, которые в связи с неустойчивостью и в результате различных процессов метаморфических преобразований пород переходят в новые, более устойчивые соединения. Чаше всего в таких породах рений и многие другие халькофильные элементы образуют либо свои сульфидные, селенидные или теллуридные соединения, либо находятся в них в виде элементов-примесей. Таким образом, биофильное свойство для рения — одно из важнейших как в научном, так и в практическом отношении, так как сульфидные руды истощаются, а их запасы неизмеримо малы по сравнению с рудами, обогащенными органическим веществом.

Нейтральное свойство выражено у рения относительно слабо, хотя он и находится в железных метеоритах, вероятнее всего, в виде интерметаллических соединений с железом и никелем или в самородных выделениях. Это свойство способствует его частичному рассеянию в породах, возможны также его локальные концентрации в связи с железом в породах.

Галогенофильное свойство у рения проявляется в его растворимости в соленосных системах и рассеянии в породах. Устойчивые галогениды рения неизвестны. В галогенидных минералах рений также не обнаружен.

Гидрофильное свойство выражено очень резко и проявляется в том, что рений по сравнению с молибденом в жидкой фазе в большей степени способен к миграции. По этой причине рудничные воды, находящиеся в состоянии динамического равновесия с молибденовыми рудами, содержат повышенные количества рения. При процессах флотации молибденита выявлена интересная особенность в поведении рения — он в большей степени переходит в раствор, чем молибден. В связи с этим рудничные воды и жидкая фаза, остающаяся после флотации молибденита, могут служить источниками его извлечения. В простейшем при-

родном гидрогеохимическом эксперименте установлено, что если в рудничной воде месторождений содержание молибдена превышает содержание рения в 10 раз (при содержании молибдена около 100 мг/л, а рения 10 мг/л), то на расстоянии всего 500—700 м от устья изливающейся скважины или родника (в условиях стока) количества молибдена и рения становятся близкими (по 5—10 мг/л). Этот факт, полученный И. А. Клименко при изучении рудничных вод месторождения Сарычеку (Алмалыкский рудный район), показывает, что рений в водной среде более подвижен, чем молибден, который даже в небольших интервалах естественных стоков вод в основной массе сорбируется глинистым веществом или отлагается в виде окислов.

Именно по этой причине в результате разрушения богатых рением молибденовых месторождений рений в большей степени поступает в водные бассейны, чем молибден. Поэтому в осадочных породах при наличии в них органического вещества количества рения и молибдена оказываются очень близкими, что характерно для многих месторождений данного типа (медистые песчаники и т. д.).

Атмофильное свойство рения выражается в его сравнительно легкой летучести, которая усиливается с повышением температуры пород, обогащенных органическим веществом. При сгорании углей, горючих сланцев, нефти и других каустобиолитов почти весь находящийся в них рений переходит в газовую фазу и поступает в атмосферу. Потери рения только в результате этих процессов (естественных и искусственных) весьма значительны. Следует ожидать, что в ближайшем будущем будут разработаны технологические схемы, полностью улавливающие все ценнейшие элементы из газовой фазы (а не только из пылей металлургического производства), что позволит использовать их в различных областях науки и техники. Летучесть рения так же, как и многих других элементов зависит не столько от самого элемента (тем более, что рений один из самых тугоплавких и жаропрочных металлов), сколько от формы его нахождения и комплекса сопутствующих элементов, резко изменяющих многие обычные свойства элементов. Так, органическое вещество наиболее благоприятно для проявления всеми биофильными элементами свойства атмофильности.

Таким образом, рений обладает всеми геохимическими свойствами, присущими и другим химическим элементам, проявляет их в зависимости от тех природных условий, в которых оказывается.

Железо

Железо в природных условиях представлено четырьмя стабильными изотопами — 54, 56, 57 и 58, имеющими соответственно следующую распространенность: 5,82%, 91,66, 2,19 и 0,33.

Протоизотопом является изотоп 57. Кларк железа в земной коре составляет 4,65%, из них около 70% (3% от 4,65) представлено закисной формой (FeO), только 30% — окисной (Fe_2O_3). От центральных частей Земли к ее поверхности формы нахождения железа меняются от нейтральной (самородной), через закисные, закисно-окисные (магнетит, темноцветные минералы пород) к окисным. На поверхности преобладают окислы и гидроокислы железа. Распределение железа в метеоритах и породах Земли следующее: в метеоритах — хондритах — 13,23%, металлической фазе — 90,8, сульфидной — 61,1. В интрузивных породах: ультраосновных — 9,85, средних — 5,85, кислых — 2,7. В осадочных породах — 3,33%. Железо — самый распространенный металл в земной коре, и с глубиной его роль увеличивается. По В. И. Вернадскому (1910), входит в четыре ряда, в каждом из которых имеет свои геохимические особенности: в 1 ряду находится в окисной форме вместе с алюминием, хромом, марганцем и другими элементами, в 9 ряду — закисное вместе с магнием, марганцем и другими двухвалентными элементами. Этими двумя рядами и определяется поведение почти всего железа во всех природных системах, где оно содержится как в рассеянии, так и образует уникальные концентрации. Кроме того, железо находится в 11 ряду вместе с элементами платиновой группы и медью, а также в 15 ряду с никелем и кобальтом. В геосферах Земли железо распределено следующим образом: M_2 (30,7%), L_4 (4,65%), b_{11} (0,0X%), r_{24} ($1 \cdot 10^{-6}\%$), т. е. максимальное его содержание отмечено в метеоритах (на втором месте по распространенности), затем в литосфере (на четвертом месте). В связи с тем, что железо из рудообразующих элементов является и наиболее распространенным и весьма активным, оно участвует во всех процессах, протекающих в любых природных системах.

В существующих геохимических классификациях железо оказывалось в группе сидерофильных элементов (Гольдшмидт, 1924 и др.) либо циклических (Вернадский, 1910). Во все остальные классы или группы оно не входило. Ниже кратко рассматриваются фактические геохимические свойства железа в различных природных условиях его рассеяния и концентрации (табл. 21). Следует отметить, что у железа так же, как и у многих других химических элементов ни одно из геохимических свойств не является главнейшим, а определяется его поведением в конкретных физико-химических системах.

Сидерофильное свойство у железа наиболее резко проявляется в глубинных частях Земли, где оно совместно с другими элементами его семейства, а также углеродом, серой и фосфором определяет все особенности сидерофильных систем. Если в составе метеоритов в среднем около 30% железа, то это характеризует наиболее сидерофильные свойства системы. С этим свойством железо может быть рассеяно в породах, а может образовывать локальные концентрации. Элементы семейства желе-

за (Уклонский, 1947) только в особых условиях эндогенных процессов (метеориты, ультраосновные и основные породы) находятся совместно. Во всех иных природных системах эти элементы (от титана до никеля) нередко встречаются обособленно и совместных концентраций почти не образуют.

Литофильное свойство у железа проявляется очень широко, так как именно в этой форме оно наиболее характерно для земной коры, где представлено разнообразнейшими кислородными соединениями (силикаты, алюмосиликаты, окислы, гидроксиды). Это свойство важно как для условий рассеяния железа, так и для образования весьма значительных и уникальных по масштабам концентраций. На долю литофильного железа ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) в земной коре приходится около 6,3% ее веса. Из этого количества в создании магнитности пород участвует всего около 46% (при молекулярном отношении $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1$ это составит 0,82% FeO и 2,14% Fe_2O_3). Железо является параэlementом (Уклонский, 1952) почти всех элементов и совместно с ними образует кристаллические структуры. Оно входит в формулу более 1000 минеральных видов и их разновидностей в виде кислородных соединений.

В поведении железа в условиях образования его концентраций отмечаются некоторые особенности.

1) для гематит-магнетитовых месторождений различного типа (от осадочных, осадочно-метаморфогенных, контактовых к гидротермальным) формы его нахождения во вмещающих породах и в локальных концентрациях практически не изменяются и 2) в системах, переходящих в халькофильные, железо ведет себя несколько иначе — в процессах метасоматоза вмещающих пород из окисной формы переходит в закисную и образует свои сульфидные соединения. Характерно, что при одновременно существующих окислительных и восстановительных факторах в природных системах возникают синхронные окисно-сульфидные (магнетит—пирит) и сульфатно-сульфидные (ангидрит—пирит, барит—киноварь, барит—галенит и др.) минеральные парагенезисы. Наличием железа и серы в системах, их содержаниями, изменчивостью свойств в конкретных условиях чаще всего определяется поведение и остальных элементов, находящихся совместно. Это касается почти всех генетических, эндо- и экзогенных типов концентраций.

Халькофильное свойство также весьма характерно для железа. Из общего количества железа в земной коре (4,65%) на долю халькофильного приходится не более 0,15% (или около 3,2% от общего). Однако несмотря на сравнительно малые количества (всего около 0,3—0,4% сульфидов в земной коре), оно представлено в основном сульфидами железа (пирротин, пирит и др.), находящимися в породах как в качестве аксессуарных минералов, так и создающих в локальных системах очень крупные концентрации (колчеданные руды и др.). При столь высоком

кларке железа в различных породах, особенно основных и ультраосновных изверженных, а иногда и карбонатах, вопрос о его источнике для образования акцессорных сульфидов в породах и даже крупных сульфидных месторождений не возникает, так как оно почти всюду находится в избытке и на месте или при незначительном перемещении образует локальные концентрации. В связи с этим выяснение источника серы по его изотопии в сульфидных минералах в отрыве от источника железа и других металлов-осадителей серы нельзя считать обоснованным.

Геохимические свойства железа в природных

Сидерофильное	Литофильное	Халькофильное	Биофильное
+++р	+++р	+++р	+++р
Рассея			
Главная форма рассеяния железа в породах различного состава, возраста и происхождения	Важнейшая форма рассеяния в различных породах—в форме силикатов, алюмосиликатов, окислов и гидрокислов	Рассеяние в виде акцессорных сульфидов (г. о. пирита) в различных породах системы с сульфидной серой	Рассеяние в органическом веществе пород в качестве органогенного элемента, участвующего в жизни растений и животных
+++к	+++к	+++к	+++к
Концен			
Важнейшее свойство железа для глубинных частей Земли и метеоритов, а также природных систем с недостатком серы и кислорода	Основная форма нахождения концентраций железа в верхних частях земной коры—в кислородной системе (гематит, магнетит, гидроокислы и др.)	Частичное накопление железа в виде сернистых соединений (халькофильные системы)—колчеданные и др. сульфидные рудные формации, а также осадочные м-ния	Накопление железа в связи с органическим веществом. Значительные запасы при сравнительно низких содержаниях

Халькофильность железа сравнительно высокая, так как оно способно создать сернистые соединения (пирит и др.) в сульфидной среде как в эндогенных, так и в экзогенных условиях. Так, идеально ограненные октаэдрические кристаллики пирита размером до 1—1,5 мм равномерно распределены в массе ангидрита (Алмалыкский район). О синхронности этих минералов свидетельствуют отсутствие каких-либо признаков наложения сульфи-

дов или сульфатов, а также индукционные грани между ними. Аналогичные факты имеются в отношении подобных же кристалликов пирита, в массе и на гранях кристаллов барита поверхностного происхождения.

В связи с тем, что железо может создавать с серой различные сульфидные соединения, оно образует определенную зональность в их размещении по вертикали. При этом в сложных по минералогическому составу комплексных рудах первым обычно возникает пирит, в котором содержится максимально возможное

Таблица 21

физико-химических системах

Нейтральное (атомарное)	Галогенофильное	Гидрофильное	Атмофильное
+++р	+++р	+++р	++р
ние			
Рассеяние в изверженных породах основного и ультраосновного состава. Характерно для условий с недостатком серы и кислорода	Рассеяние в форме галогенных соединений в условиях кор выветривания и частично в эндогенных системах	Значительное рассеяние в водах в различных формах растворимых соединений	Летучесть железа в связи с наличием его соединений с органикой, а также в вулканических процессах
++к	+к	+++к	++к
трация			
Частичная форма концентрации в резко восстановительных условиях (при отсутствии серы и кислорода)	Возможны частные формы концентрации в связи с галогенидами	Уникальные скопления руд железа (иногда с Mn, Ni, Cu, Co и др.) из растворенного соединения (болотные руды, осадки дна морей и океанов)	Возможны частные формы концентрации в связи с летучестью железа в органических соединениях

в сульфидах количество серы (53,4%). Выше в этой рудной зоне образуются минералы в порядке уменьшения в них содержания серы.

Таким образом, халькофильность железа в большинстве рудных месторождений мира проявлена отчетливо.

Биофильное свойство проявляется у железа в различной степени в животном и растительном мире. Благодаря био-

фильности железо находится частично и в состоянии рассеяния в породах, обогащенных органическим веществом. Нередко вместе с железом присутствуют сера, мышьяк и другие биофильные элементы, которые в результате метаморфизма пород преобразуются на месте (но в связи с органическим веществом) до сульфидных соединений, содержащих в качестве примесей очень многие ценные элементы (золото, серебро, селен, висмут и др.). Эта рассеянная форма нахождения железа в породах с органическим веществом имеет огромное значение для образования необычных концентраций золота, цинка, молибдена и других элементов, получивших название «Карлин тип» в США или месторождений «черносланцевой» формации, ставших объектами поисков и разведки только в последние 10—15 лет. Особенностью этих руд является образование мельчайших оолитин пирита — марказита (размеры от 1 до 10—15 мкм) в массе органического вещества. Эти сульфидные выделения и служат концентраторами основной массы золота и других био- и халькофильных элементов.

Нейтральное свойство также типично для железа как в рассеянии, так и в концентрациях. Оно проявляется в условиях дефицита кислорода и отсутствия сульфидной серы. Наиболее характерным примером таких систем является поверхность Луны, где железо представлено либо в самородной форме, либо в закисном состоянии. На Земле имеются участки, где железо находится в нейтральном состоянии, — породы глубинного происхождения (траппы, ультрамафиты и др.), в которых в самородном состоянии установлены алюминий, цинк, медь, олово, кадмий и железо, а также сплавы меди с цинком, свинцом, оловом и сурьмой (Олейников и др., 1978). Очевидно, нейтральное железо по аналогии с метеоритами характерно для мантии и особенно недр Земли. Возможно, при некоторых специфических условиях глубинного вулканизма из недр может изливаться лава, состоящая из самородного железа, которая на близповерхностных участках окисляется до магнетитовой. Подобные извержения известны для некоторых вулканов Чили (Эль Лако и др., по Старостину и др., 1973). Следует ожидать, что самородное железо является не менее распространенным минералом базальтовых пород. Так, по сообщению В. В. Баранова, самородное железо встречено в базальтах Зирабулак-Зиаэтдинских гор (по керну скважины).

Галогенофильное свойство у железа проявляется главным образом при его миграции в жидкой фазе, так как соединения железа с хлором легко растворимы и даже (при нагревании) летучи. Обладая этим свойством, железо способно как к рассеянию, так и к концентрации.

Гидрофильное свойство у железа выражено интенсивно. Железо при разрушении многих своих соединений оказывается в жидкой фазе, из которой с помощью органического веще-

ства и бактерий создает локальные концентрации. Такие скопления известны как для древних морей и океанов, так и для современных. В настоящее время на дне морей и океанов откладываются различные осадки, состоящие из железа, марганца, никеля и других элементов. В зоне окисления рудных месторождений железо из сульфидов и прочих соединений переходит в легкорастворимые сульфатные и хлоридные формы и выносится.

Атмофильное свойство у железа выражено в его летучести, особенно в условиях совместного нахождения с органическим веществом, теллуrom, мышьяком и др. Наглядно это видно при извержениях вулканов, когда часть железа в различных формах переходит в атмосферу.

Никель

Никель в природных системах представлен пятью стабильными изотопами, которые имеют следующее распространение: 58 — 67,88%; 60 — 26,23; 61 — 1,19; 62 — 3,66 и 64 — 1,08. Протоизотопом из них является изотоп 61.

Кларк никеля в земной коре равен $5,8 \cdot 10^{-3}\%$ (58 г/т). Содержание его в метеоритах составляет 1,35, в биосфере — $5 \cdot 10^{-5}$, гидросфере — $3 \cdot 10^{-7}\%$. В изверженных породах содержание никеля резко увеличивается от кислых ($8 \cdot 10^{-4}\%$) к средним ($5,5 \cdot 10^{-3}\%$), основным ($1,6 \cdot 10^{-2}\%$) и ультраосновным ($2 \cdot 10^{-1}\%$), что объясняется тяготением никеля к породам, обогащенным магнием и железом, т. е. его сидерофильностью. В изоморфных рядах В. И. Вернадского (1910) никель в одном случае находится вместе с магнием и железом в IX ряду, а в другом — вместе с кобальтом и железом в XV. Обладая различными свойствами, никель рассеивается в породах, а также частично концентрируется в рудах многих типов месторождений.

В геохимических классификациях элементов он входит в группу сидерофильных (во всех классификациях), а также халькофильных, литофильных и биофильных элементов (Гольдшмидт, 1924; Шоу, 1960 и др.). По В. И. Вернадскому (1910), никель оказался в группе циклических элементов. Кратко рассмотрим поведение его в земных процессах по изменчивости геохимических свойств (табл. 20).

Сидерофильное свойство для никеля — одно из наиболее характерных. Оно проявляется в том, что металлическая фаза метеоритов содержит 8,59% никеля и 90,78% железа, что соответствует наличию около 99% никелистого железа, отвечающего интерметаллическому соединению никеля с железом. Вероятно, в этой форме никель находится в глубинных частях Земли, где при дефиците кислорода и серы наиболее устойчивы такие типы соединений. Следует ожидать, что сидерофильный никель может совместно с самородным железом создавать концентрации (в условиях, аналогичных глубинным зонам Земли).

Литофильное свойство весьма типично для никеля как в рассеянии, так и в концентрации. В породах основная масса никеля тяготеет к минералам магния и железа (IX ряд В. И. Вернадского). Наиболее высокие содержания литофильного никеля установлены в основных и ультраосновных породах, где он входит в состав ортосиликатов магния и железа (оливин и др.). Количество никеля в них столь высоко (около 0,2%), что только при последующих изменениях этих пород возникают локальные концентрации, но уже в других, более устойчивых формах нахождения (сульфидов и их аналогов). В кислых и средних по составу породах весь никель (от 0,0008 до 0,0055%) приурочен к темноцветным минералам в связи с присутствием в них магния и железа. Но несмотря на сравнительно высокие содержания никеля в магнезиально-железистых изверженных породах, извлекается он трудно. Необходима специальная технология, а запасы подобного никеля практически исчерпаемы.

При разрушении таких изверженных пород в корях выветривания, а также в зонах окисления никелевых месторождений сульфидного типа образуются промышленные концентрации в виде его кислородных соединений, в основном силикатного состава. Подобные месторождения находятся в пределах потенциально обогащенных никелем материнских пород, т. е. образуются на месте их разрушения (Урал, Куба, США и др.).

Халькофильное свойство у никеля в условиях наличия сульфидной серы проявляется резко. В результате этого в пределах основных и ультраосновных пород при процессах их метасоматических изменений образуются локальные концентрации халькофильных соединений никеля (пентландит, миллерит, герсдорфит, вазсит и др.). Кроме этого, никель в виде примеси входит во все другие сульфидные минералы (пирротин, пирит, халькопирит и др.). Месторождений данного типа много, и все они тяготеют к магнезиально-железистым породам (Норильский р-он, Кольский полуостров и др.). При образовании сульфидных месторождений комплексного состава (медно-порфиновые и др.) по изверженным породам от среднего до основного состава (диориты и габбро-диориты) никель в виде примеси, иногда весьма значительной, распределяется в преобладающих рудных минералах — пирите, пирротине и др. К сожалению, в связи с тем, что пирит, составляющий основу почти всех сульфидных месторождений этого типа, до настоящего времени практически из руд почти не извлекается (в том числе и из колчеданных), он теряется в «хвостах» заводов и фабрик. Содержание никеля в пиритах, особенно отношение в них никеля к кобальту, является геохимическим критерием особенностей их образования. Обычно в пиритах из осадочных и осадочно-метаморфических пород никель преобладает над кобальтом, а в собственно жильных гидротермальных рудах — нередко наоборот.

Сульфиды никеля и их аналоги также образуются при мета-

морфизме твердых каустобиолитов (углей, горючих сланцев и др.), в которых возникают миллерит и другие сульфиды (как и в виде обособленных кристаллических выделений, так и в массе конкреций пирит-марказитового состава). При рассеянии никели в породах частично находится в халькофильной форме (в сульфидах, селенидах). Нередко в породах, обогащенных органическим веществом, присутствуют сульфидные минералы никеля, возникшие в результате метаморфизма пород. Таким образом, халькофильный никель имеет наибольшее практическое значение, так как именно в этой форме образуются все самые крупные его концентрации.

Биофильное свойство проявляется у никеля в тяготении к органическому веществу (циклический элемент, по В. И. Вернадскому). Некоторые виды растений и животных служат концентраторами никеля, что можно использовать в геохимических целях в качестве индикаторов основных или ультраосновных пород или его месторождений.

Тяготение к органическому веществу приводит не только к рассеянию никеля в породах, но и к его значительным локальным концентрациям, которые при комплексном использовании могут служить источником получения из них никеля.

Нейтральное свойство у никеля проявляется сравнительно широко. В самородном виде никель в природных условиях, а также в метеоритах почти не встречается. В составе никель — железо содержание никеля обычно колеблется от 67 до 77%, что соответствует интерметаллическому соединению $FeNi_2$. Имеются находки никелистого железа с содержанием никеля от 24 до 60%. Даже в самородном железе постоянно присутствует примесь никеля (от 0,1 до 7%). Самородный никель так же, как железо чаще всего встречается в породах, резко обогащенных железом (базальты, траппы и др.).

Самородное состояние весьма устойчиво для никеля и в этой форме он как находится в рассеянии в породах, так и может создавать промышленные концентрации.

Галогенофильное свойство проявляется у никеля в его растворимых формах в связи с галогенидами. Устойчивые минеральные галогениды никеля практически пока не установлены. Наличие хлора, брома и йода способствует миграции никеля, хотя и возможны локальные участки с повышенными концентрациями этого элемента.

Гидрофильное свойство у никеля выражено очень резко, что проявляется в растворимости многих его соединений и переносе в морские бассейны. Характерно, что в железо-марганцевых конкрециях, образующихся на дне океанов, содержание никеля почти в 100 раз выше его кларка для пород земной коры (Шнюков, и др., 1974) и в среднем составляет для Тихого океана 0,67%, а для Атлантического — 0,42%. Общие запасы подобных руд с никелем практически неисчерпаемы. Через гидрофиль-

ное состояние образуются не только концентрации никеля на дне морей и океанов, но и никель эндогенных гидротермальных месторождений, в которых он только через растворение способен из силикатных форм создавать сульфидные соединения. Таким образом, гидрофильность для никеля так же, как для большинства химических элементов, имеет огромное теоретическое и практическое значение.

Атмофильное свойство у никеля проявляется только через его совместное нахождение с органическим веществом, селеном, ртутью и другими элементами, способствующими его летучести при нагревании. Это касается главным образом никеля, присутствующего в каустобиолитах (углях, сланцах и т. д.), которые при сгорании переводят почти все элементы в газовую фазу. Данное свойство способствует рассеянию никеля, однако возможны сочетания благоприятных факторов, приводящих к его локальным концентрациям.

Глава V. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПАРАГЕНЕЗИСОВ ЭЛЕМЕНТОВ В УСЛОВИЯХ ИХ ПРИРОДНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

В данной главе с общих позиций рассматривается одна из важнейших геохимических проблем — факторы причинности совместного нахождения в концентрациях ряда парагенных комплексов химических элементов. Среди факторов, приводящих к совместному нахождению химических элементов, здесь будут обсуждаться только геохимические, т. е. связанные со свойствами самих элементов или их изотопов. В связи с тем, что с геохимической точки зрения каждый минерал — лишь частная форма нахождения одного элемента или их естественных сочетаний в кристаллической структуре (параэлементы, по А. С. Уклонскому), возникновение минеральных парагенезисов является индикатором геохимических особенностей соответствующих природных физико-химических систем (в частном случае рудообразующих). В конечном счете элементы с определенными геохимическими свойствами создают соответствующие минеральные или иные формы нахождения, а не наоборот, т. е. причиной возникновения минералов являются свойства элементов, а сами минералы — следствие существования разнообразных природных систем, в которых и протекают все химические и физические процессы.

Даже те элементы, которые имеют очень близкие химические свойства и совместно входят в изоморфные ряды (изо- и гетеро-валентные) не во всех природных системах оказываются вместе.

Существующие представления об изоморфизме (Вернадский, 1910 и др.) и параэлементах (Уклонский, 1952 и др.), а также периодическая система Д. И. Менделеева не отражают и не объясняют всего разнообразия сочетаний элементов в различных природных условиях. По мнению Б. Н. Меншуткина (1926), «периодическая система только до известной степени может служить руководящей нитью при изучении свойств элементов». К. А. Власов (1963) выявил наиболее часто встречающиеся совместно элементы, которые почти независимо от размеров их ионов или атомов образуют единые кристаллические структуры. Возможно, не во всех случаях совместного нахождения элементы изоморфны, однако в каждой конкретной природной системе имеются свои

особенности как в сочетаниях элементов, так и в силе связей между ними. Если же приводить все элементы, встречающиеся во всех природных условиях, совместно, то изоморфные ряды станут очень широкими. Так, к железу с совершенным изоморфизмом относятся алюминий, хром, марганец, магний, кобальт, никель, ванадий, титан и элементы платиновой группы, а к элементам с менее совершенным изоморфизмом — еще 25. К параэлементам железа относятся почти все химические элементы (за исключением благородных газов), что является характерной особенностью большинства элементов.

При дифференцированном подходе к причинам совместного нахождения элементов, т. е. при учете каждой из важнейших природных систем, все будет определяться проявлением или возможностью проявления конкретных геохимических свойств. В этом случае следует выделять группы изоморфных элементов в связи с сидерофильными, литофильными, халькофильными, нейтральными и галогенофильными геохимическими свойствами и в каждой из таких групп учитывать возможности изоморфизма для наиболее контрастных условий — от высокотемпературных (магматизм) через среднетемпературные (гидротермальные) к низкотемпературным (экзогенные процессы) системам.

Перейдем к краткой характеристике геохимических свойств парагенных комплексов элементов (из числа рассмотренных в данной монографии). Это тем более необходимо, что в работе все элементы рассматривались обособленно, хотя для элементов каждой группы таблицы Д. И. Менделеева приводится и сводная сравнительная таблица по всем их геохимическим свойствам (табл. 9—21).

Элементы одной группы, т. е. очень близкие по химическим свойствам, нередко резко различаются по степени проявления геохимических свойств в состоянии рассеяния и концентрации.

Элементы I группы — медь, серебро и золото. По сидерофильности они сходны, особенно в условиях рассеяния, когда тяготеют к железистым образованиям пород. В условиях концентраций железа эти элементы также нередко создают повышенные содержания, что может иметь и большое практическое значение.

Особенно резко различаются эти элементы по литофильности — от меди к золоту это свойство резко ослабевает. Если кислородные соединения меди очень широко распространены и часто имеют промышленное значение, то для серебра они менее устойчивы и развиты ограниченно, а для золота до настоящего времени вообще неизвестны, хотя их нахождение следует считать обычным, особенно в виде гидроокислов.

По халькофильности эти элементы почти равнозначны, так как в условиях избытка серы, селена и теллура образуют с ними соответствующие соединения, из которых наиболее устойчивы теллуриды золота, теллуриды и сульфиды серебра и сульфиды меди.

По степени халькофильности на первом месте стоит медь, затем серебро и, наконец, золото. Последнее в условиях образования сульфидных минералов (арсенопирит, халькопирит, пирит и др.), концентрируется в них в значительной степени (до 1000 г/т и более), что связано с синхронным образованием халькофильных соединений, изоструктурных минералу-концентратору или носителю.

Биофильное свойство в равной степени характерно для меди, серебра и золота, которые в условиях накопления органического вещества, особенно при наличии в системе серы и мышьяка, нередко образуют уникальные по масштабам концентрации. Эти три элемента находятся обычно совместно с большим комплексом редких и рассеянных элементов.

Нейтральное свойство в наивысшей степени выражено у золота, затем у серебра и в меньшей степени у меди. В связи с этим наиболее устойчивая форма нахождения золота в кислородной обстановке — самородная, тогда как серебро и медь переходят в различные кислородные соединения (карбонаты, сульфаты, и т. д.). От меди к золоту это свойство противоположное халькофильному и литофильному, т. е. если оно усиливается, то халькофильность и литофильность в этом ряду уменьшаются. Галогенофильность этих элементов зависит от физического состояния — в твердом она ослабевает от меди к золоту, а в жидком — наоборот, так как хлориды золота — растворимые соединения, а галогениды серебра — почти нерастворимые.

Элементы II группы — цинк, кадмий, ртуть, магний, кальций.

По степени проявления геохимических свойств цинк, кадмий и ртуть резко отличаются от магния и кальция. Рассмотрим поведение этих элементов в конкретных природных системах на примере некоторых свойств.

Степень халькофильности увеличивается от цинка к кадмию и ртути, что выражается в большей устойчивости сульфидов ртути по сравнению с кадмием и цинком. В обратном порядке располагаются эти элементы по литофильности, т. е. кислородные соединения более характерны для цинка (различные типы соединений эндогенного и экзогенного происхождения), затем кадмия и в наименьшей степени для ртути.

Из элементов ряда цинк — кадмий — ртуть только ртуть обладает резкой атофильностью.

Элементы IV группы — титан, углерод, олово, свинец. По степени проявления многих геохимических свойств они резко различаются. Различия начинаются с изначального свойства всех элементов — сидерофильности, которое более характерно для титана и особенно углерода, чем для свинца и олова. Если титан и углерод обладают сидерофильностью в связи с их концентрацией и образованием устойчивых соединений с железом и элементами его группы, то олово и свинец находятся в этих системах только в рассеянии. Литофильным свойством в наибольшей степени обла-

дают титан, углерод и олово, хотя в локальных условиях и свинец также представлен кислородными соединениями. Все эти элементы почти в равной степени образуют концентрации благодаря литофильности.

Халькофильное свойство наиболее интенсивно выражено только у свинца, хотя и олово в условиях избытка сульфидной серы также представлено в виде своих сернистых соединений. Менее всего этим свойством обладает титан и углерод.

По биофильности наиболее интересен углерод, определяющий возможность существования биосферы, а остальные элементы очень слабо участвуют в жизнедеятельности растений и животных.

Нейтральным свойством также в наибольшей степени обладает углерод, который в этой форме образует наиболее важные концентрации (графит, алмаз и др.).

Гидрофильное и атмосферное свойства также более присущи углероду, чем титану, олову и свинцу. Этими различиями в проявлении тех или иных геохимических свойств объясняются многие особенности поведения химических элементов, расположенных в одном и том же периоде таблицы Д. И. Менделеева.

Элементы VI группы — хром, молибден, вольфрам, сера, селен и теллур.

Особенно контрастны эти элементы по степени лито- и халькофильности. Если первые три элемента более литофильны (в меньшей степени для молибдена), то следующие три (сера, селен и теллур) определяют само свойство халькофильности. Отметим, что некоторые элементы могут одновременно находиться в двух и даже трех различных формах, отвечающих конкретным геохимическим свойствам. Так, сера нередко представлена синхронными сульфат-сульфидными парагенезисами минералов, в которых содержание серы (сульфидной и сульфатной) почти одинаковое (ангидрит — пирит, галенит — барит, киноварь — барит и др.), а железо — синхронными окисно-сульфидными парагенезисами (пирит — магнетит и др.).

Не менее существенны различия между элементами этой группы по их биофильности и нейтральности. По степени биофильности (от интенсивной к более слабой степени) элементы располагаются в ряд: сера, селен, молибден, теллур, вольфрам и хром. В нейтральном (самородном) состоянии более характерны сера, селен и теллур, тогда как молибден, вольфрам и хром в этой форме неустойчивы.

Элементы VII и VIII групп — марганец, рений, железо и никель.

Все они сидерофильны, но в разной степени — от железа и никеля, составляющих основу металлической фазы метеоритов, до марганца и рения, обладающих этим свойством в незначительной степени. По литофильности они также различаются, особенно в условиях образования концентраций.

Если в состоянии рассеяния все эти элементы в основном литофильны, то в условиях концентраций рений, никель и частично железо халькофильны, тогда как важнейшие месторождения марганца и железа представлены их окислами или гидроокислами.

Биофильны в большей степени железо и никель, хотя и рений с марганцем нередко находятся в концентрациях в связи с органическим веществом. Особо следует отметить гидрофильность железа и марганца, которые образуют наиболее крупные концентрации из растворенного состояния (железо-марганцевые конкреции на дне морей и океанов, болотные руды и др.).

Таким образом, сравнение геохимических свойств элементов по периодам таблицы Менделеева показало, что между ними имеются как признаки сходства, так и весьма существенные различия. В некоторых случаях большее сходство устанавливается по отдельным геохимическим свойствам у элементов, расположенных в различных периодах таблицы. Из этого следует, что таблица Менделеева не является средством для выявления многих геохимических особенностей поведения химических элементов в разнообразнейших природных физико-химических системах, каждая из которых в наибольшей степени располагает одним или двумя геохимическими свойствами. Естественно поэтому, что не только геохимические свойства элементов, но и такие основные понятия химии, как валентность (степень окисления), подвижность или активность элементов, изоморфизм, положительный или отрицательный заряд атомов или ионов (катионы, анионы и др.) часто не зависят от их положения в таблице. Так, в настоящее время очевидно, что любой химический элемент в соответствующих условиях обладает несколькими, а иногда и всеми валентностями, присущими элементам вообще.

Несомненно, что только очень детальные исследования свойств химических элементов и их изотопов в различных условиях позволят более объективно оценить их геохимическую значимость в тех или иных природных процессах (с рассеянием или концентрацией).

В каждом конкретном случае геохимическая значимость элемента (или степень его концентрации по отношению к рассеянию) определяется способностью самой системы к созданию соответствующих устойчивых форм нахождения. Выявление геохимических свойств и степени их проявления у элементов — важнейшая задача геохимии, так как только благодаря этим свойствам элементы способны либо концентрироваться, либо переходить в состояние рассеяния.

1. Геохимический цикл каждого химического элемента начинается с момента появления на Земле его изначального изотопа — протоизотопа, тогда как все остальные его изотопы возникают позже, в результате различных физических (распад, превращения и т. д.) явлений. В связи с тем, что протоизотопы всех химических элементов состоят из одних и тех же элементарных частиц (протоны, нейтроны, электроны и др.), устойчиво сочетающихся между собой по единому закону, возникает закономерный порядок увеличения их массовых чисел с разницей между соседними протоизотопами на 2 или 3 единицы. Все остальные изотопы каждого элемента могут иметь и фактически имеют по нескольку, а иногда и десятки способов образования, что приводит к появлению изомеров у каждого изотопа.

Исходя из этих представлений, появилась возможность предсказать четыре ранее не установленных протоизотопа (аргон-37, технеций-97, лантан-137 и церий-139), а также рассчитать массовые числа протоизотопов химических элементов, вплоть до № 126.

2. В методике геохимических исследований элементов предусматривается выявление качественно-количественного распределения важнейших породо- и рудообразующих элементов в единых природных физико-химических системах от начала ее становления в конкретных вмещающих породах (кларки), через метасоматические преобразования с учетом масштабности и химизма этих процессов, вплоть до сравнительного баланса элемента (особенно рудообразующих и редких) в системе.

3. С геохимической точки зрения важнейшими причинами распределения химических элементов в сферах Земли являются:

а) для состояния рассеяния вещества (кларки) — гравитационные силы (центростремительные и центробежные), хотя полного разделения химических элементов по геосферам не устанавливается; б) для состояния локальных концентраций элементов или их парагенных комплексов (месторождений) — антигравитационные силы, приводящие к тому, что ближе к поверхности Земли образуются руды наиболее тяжелых металлов (свинец, ртуть, золото, уран и др.), тогда как на глубине обычными считаются руды легких металлов (железо, хром, титан, цинк, медь, кобальт, никель и др.). Эта закономерность в локализации рудообразующих элементов объясняется концентрацией важнейших анионов-осадителей (серы и кислорода), которая для серы с глубиной увеличивается (в пирите более 53% по весу составляет сера), а для кислорода уменьшается. По этой причине сернистые соединения с наиболее тяжелыми катионами образуются ближе к поверхности Земли, а с глубиной, с увеличением содержания в них серы, соответственно уменьшается атомный вес металлов (от галенита, киновари и других малосернистых близповерхностных минералов к сфалериту, халькопириту, молибдениту и пириту).

4. Основным принципом научных классификаций следует считать выявление и систематизацию всех причин, ответственных за появление тех или иных геохимических свойств элементов.

5. Краткое рассмотрение всех геохимических свойств в природных условиях 21 химического элемента, имеющих важнейшее значение для процессов образования концентраций отдельных элементов или их парагенных комплексов (в частном случае месторождений различных генетических типов), показало, что в принципе любой химический элемент в соответствующих физико-химических системах обладает или должен обладать конкретным свойством, присущим самой системе.

Приведенные в работе данные свидетельствуют о том, что только детальные исследования всех геохимических свойств каждого элемента позволят научно обоснованно предсказывать выявление в конкретных природных условиях строго определенных форм их нахождения. Несомненно также, что для установления каждой из необычных форм нахождения элементов необходима разработка новых методических принципов сбора и обработки фактического материала, а также использование тех физических или химических методов, которые способны уловить элемент в этой форме. Из этого следует также, что необходима разработка системы стандартов на каждый химический элемент с каждым конкретным геохимическим свойством, проявленным определенным типом его соединения или физического состояния. Отсутствие подобных стандартов не позволяет получать достоверные результаты с соответствующей для каждого метода чувствительностью и точностью. Работа не претендует на полное раскрытие всех геохимических свойств рассматриваемых элементов, так как некоторые вопросы, связанные с проявлением конкретных свойств у отдельных элементов, еще не разработаны. Важен сам принцип подхода к проблеме, позволяющий с новых позиций ожидать нахождение, ранее считавшихся необычными или даже невозможными, типов химических соединений или состояний вещества.

Автор надеется, что подобный подход к геохимическим исследованиям будет способствовать более целенаправленным поискам природных концентраций (месторождений) как уже известных генетических типов, так и новых, представленных неизвестными ранее минеральными видами или необычными физическими состояниями вещества.

ЛИТЕРАТУРА

- Маркс К., Энгельс Ф. Сочинения, т. 20, с. 392.
Ленин В. И. Полное собр. соч., т. 18. М., 1961, с. 275.
Ленин В. И. Полное собр. соч., т. 29, изд. 4. М., 1953, с. 178.
Абрамович Е. Л. Стратифицированные свинцовые месторождения Калканаты и методика их изучения. Ташкент, 1968.
Бадалов С. Т. Минералогия и геохимия эндогенных месторождений Алмалыкского рудного района. Ташкент, 1965.

- Бадалов С. Т. О роли преобладающих компонентов в геохимии второстепенных и редких элементов рудных месторождений. «Геохимия», 1965, № 9.
- Бадалов С. Т. Об одной из причин вертикальной зональности элементов в эндогенных рудных месторождениях. «Геохимия», 1968, № 4.
- Бадалов С. Т. К методике геохимических исследований месторождений. «Узб. геол. ж.», 1969, № 6.
- Бадалов С. Т. Об одной закономерности распределения химических элементов в земной коре. «Узб. геол. ж.», 1971, № 3.
- Бадалов С. Т. О причинах возникновения концентраций золота в сульфидных минералах. «Узб. геол. ж.», 1972, № 2.
- Бадалов С. Т. Геохимическая классификация элементов. Записки Узб. отд. ВМО, вып. 26. Ташкент, 1973.
- Бадалов С. Т. О периодической системе протоизотопов химических элементов. Записки Узб. отд. ВМО, вып. 26, 1973.
- Бадалов С. Т. О единстве источников породо- и рудообразующих компонентов при образовании их природных концентраций. «Геохронология и проблемы рудообразования». М., 1977.
- Бадалов С. Т. Критерии единства природных рудообразующих систем. Записки Узб. отд. ВМО, вып. 32, 1979.
- Бадалов С. Т. Важнейшие научные направления минералогии и геохимии. «Узб. геол. ж.», 1979, № 4.
- Бадалов С. Т., Виноградов В. И. К вопросу об источниках серы в эндогенных месторождениях Северо-Западного Карамазара. Сб. «Изотопы серы и вопросы рудообразования». М., 1967.
- Бадалов С. Т., Поваренных А. С. О формах вхождения элементов-примесей в сульфиды. Минералог. сборн. Львовск. гос. ун-та, вып. 1, № 21, 1967.
- Бадалов С. Т., Голованов И. М., Дуин-Барковская Э. А. Геохимические особенности рудообразующих и редких элементов эндогенных месторождений Чаткало-Кураминских гор. Ташкент, 1971.
- Бадалова Р. П., Бадалов С. Т. О пробности золота из эндогенных месторождений и рудопроявлений Узбекистана. ДАН СССР, т. 173, 1967, № 4.
- Баскаков М. П. Значение ядерной химии в геохимических процессах. Зап. Узб. отд. ВМО, вып. 5, 1954.
- Баскаков М. П. Генетические ряды элементов земной коры. Научн. тр. ТашГУ, вып. 234, геол. науки, кн. 20. Геология, Ташкент, 1964.
- Баскаков М. П. К геохимии серы и селена в осадочных формациях Узбекистана. В сб. «Проблемы геологии и полезных ископаемых Узбекистана». Ташкент, 1964.
- Баскаков М. П. [и др.]. О летучести золота. Зап. Узб. отд. ВМО, вып. 32, 1979.
- Боганик Н. С. Ядерная геохимия — новая область исследований. «Изв. АН СССР», сер. геол., 1953, № 6.
- Бусаев А. И., Иванов В. М. Аналитическая химия золота. М., 1973.
- Вернадский В. И. Избранные сочинения, т. 1—5. М., 1954—1960.
- Вернадский В. И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М., 1967.
- Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. «Геохимия», 1962, № 7.
- Виноградов А. П. О составе пород Луны. «Геохимия», 1969, № 10.
- Власов К. А. Периодический закон и изоморфизм элементов. М., 1963.
- Войткевич Г. В. [и др.]. Краткий справочник по геохимии. М., 1977.
- Войцеховский В. Н. [и др.]. К вопросу о форме нахождения «невидимого» золота в арсенопирите и пирите. «Цветная металлургия», 1975, № 3.
- Гаврилов А. М. О сингенетичном с сульфидами характере тонкодисперсного золота на золоторудном месторождении Бакырчик. Труды ЦНИГРИ, вып. 96, ч. 1. 1971.
- Геохимические циклы. Докл. сов. геол. на междунац. геол. конгр. Прobl. 1, М., 1960.

- Голева Г. А. Роль воды в геохимических процессах. В сб. «Региональная геохимия и рудообразование». М., 1980.
- Гольдшмидт В. М. Статьи в сборнике «Геохимия редких элементов». М.—Л., 1938.
- Голованов И. М. Меднорудные формации Западного Тянь-Шаня. Ташкент, 1978.
- Дунин-Барковская Э. А. Геохимия и минералогия висмута (Чаткало-Курраминские горы). Ташкент, 1978.
- Евзикова Н. З. О структурных плотностях минералов. Минерал. сб. Львов. гос. ун-та, вып. 3, № 20, 1966.
- Евзикова Н. З., Идиксон Г. В. Структурная плотность решетки как показатель условий минералообразования, ЗВМО, ч. 98, вып. 2, 1969.
- Евстигнеева Т. Л. Минералогия и кристаллохимия элементов платиновой группы в медно-никелевых сульфидных рудах. Автореф. канд. дисс. М., 1980.
- Заварицкий А. Н. Введение в петрохимию. М., 1944.
- Звягинцев О. Е. Геохимия золота. М.—Л., 1941.
- Иванов В. В. Генеральные оценки средних содержаний элементов-примесей в главных рудных минералах. ДАН СССР, т. 186, № 1, 1969.
- Каржаув Т. К. О находке металлической ртути в термальных водах Центральных Кызылкумов. «Узб. геол. ж.», 1969, № 2.
- Квятковский Е. М., Нюппенен Т. И. Принципы геохимической классификации элементов. Записки Ленингр. горного ин-та, т. 56, вып. 2, 1969.
- Королева Н. Н., Романенко Д. Р., Хамрабаева З. И. О генезисе некоторых вольфрамово-марганцевых рудопроявлений Киргизии. Записки Узб. отд. ВМО, вып. 28, 1975.
- Круглов В. Г. [и др.]. Тугариновит (MoO_2) — новый гипогенный молибденовый минерал. ЗВМО, ч. 109, вып. 4, 1980.
- Лебедев В. И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Л., 1957.
- Левинсон А. Введение в поисковую геохимию. М., 1976.
- Линдгрэн В. Месторождения золота и платины. М.—Л., 1932.
- Маракушев А. А. Геохимические особенности золота и условия его эндогенной концентрации. В сб. «Геохимия золота», Владивосток, 1978.
- Масленицкий И. Н. О некоторых случаях образования дисперсных выделений золота в сульфидах железа. ДАН СССР, т. 45, 1944, № 9.
- Менделеев Д. И. Основы химии, ч. 1—2. СПб. 1869—1871.
- Менделеев Д. И. Основы химии, т. 1. М.—Л., 1927.
- Меншуткин Б. Н. Д. И. Менделеев и новейшее развитие периодического закона. В кн. «Классики естествознания». М.—Л., 1926.
- Минералы Узбекистана (в 4-х томах). Ташкент, 1975—1977.
- Моисеенко В. Г. Метаморфизм золота месторождений Приамурья. Хабаровск, 1965.
- Моисеенко Ф. Г. Минералогическое сочинение об оловянном камне. СПб., 1779. Изд-во тр. архива АН СССР, вып. 12, 1955 (перевод с латин.).
- Нис-Керзон С. Е. Извлечение миллимикронного золота. «Калифорнийский горный журнал», т. 38, 1969, № 6.
- Новгородова М. И. Находка самородного алюминия в кварцевых жилах. ДАН СССР, т. 248, 1979, № 4.
- Олейников Б. В., Округин А. В., Лескова Н. В. Петрологическое значение находок самородного алюминия в базитах. ДАН СССР, т. 243, 1978, № 1.
- Павлов Д. И. Магнетитовое рудообразование при участии экзогенных хлоридных вод. Автореф. докт. дисс. М., 1971.
- Пачаджанов Д. Н. Геохимическая связь тантала, ниобия и титана в бокситах. «Геохимия», 1964, № 9.
- Перельман А. И. Геохимия. М., 1979.
- Петровская Н. В. Самородное золото. М., 1973.
- Попенко Г. С. [и др.]. Минералогическая характеристика золота из четвертичных отложений рек Пскем, Чаткал и Чирчик. Зап. Узб. отд. ВМО, вып. 25. Ташкент, 1972.

- Попов В. М. [и др.]. Металлогения среднепалеозойских карбонатных формаций Среднего Тянь-Шаня. В сб. «Металлогения Тянь-Шаня», Фрунзе, 1968.
- Попов Н. П., Лисий В. А. Перспективный тип золоторудных месторождений Сибири. «Разведка и охрана недр», 1974, № 7.
- Поспелов Г. Л. Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. Новосибирск, 1973.
- Рабинович А. В., Бадалов С. Т. Г геохимии меди некоторых интрузивных пород Карамазара и Западного Узбекистана. «Геохимия», 1971, № 2.
- Рабинович А. В., Бадалов С. Т. Особенности геохимии железа, титана и марганца в некоторых интрузивных породах Карамазара и Западного Узбекистана. В сб. «Геология, минералогия и геохимия Узбекистана», Ташкент, 1972.
- Ранкама К. Изотопы в геологии. М., 1956.
- Рашидова Г. Ш. [и др.]. Изучение состава и примесей и термолюминесцентных свойств кварца золоторудных месторождений Узбекистана. Вестник МГУ, сер. геол., 1975, № 4.
- Рехарский В. И., Розбианская А. А. Условия образования сульфидов разновалентного молибдена. В сб. «Особенности геологии гидротермальных рудных месторождений», М., 1978.
- Римская-Корсакова О. М., Троянов М. Д. Новые данные о тунгстени-те. ЗВМО, ч. 85, вып. 3, 1956.
- Савельев В. Ф. О находке самородного γ -селена в Узбекистане. В сб. «Вопросы минералогии и геохимии», Ташкент, 1964.
- Сауков А. А. Геохимия. М., 1966.
- Селинов И. П. Изотопы, т. I, II, III. М., 1970.
- Синдеева Н. Д. Минералогия, типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура. М., 1959.
- Средние содержания элементов-примесей в минералах. М., 1973.
- Старостин В. И., Кудрявцева Г. П. Магнетитовая лава древнечетвертичного вулкана Лако (Чили). «Геология рудных месторождений», 1973, № 3.
- Уклонский А. С. Парагенезис серы и нефти. Ташкент, 1940.
- Уклонский А. С. Минералогия. М.—Л., 1940.
- Уклонский А. С. О химических элементах семейства железа. «Изв. АН УзССР», 1947, № 2.
- Уклонский А. С. Парагенезис минералов и параэлементы. ДАН УзССР, 1952, № 3.
- Уклонский А. С. Геологическое значение изотопов. Тр. СазПИ, Ташкент, 1955.
- Уклонский А. С. Изотонический парагенезис химических элементов. ДАН УзССР, 1959, № 5.
- Уклонский А. С. Изобары, изотоны устойчивых изотопов и их параэлементы. ДАН УзССР, 1959, № 11.
- Ферсман А. Е. Избранные труды, т. III. М., 1955.
- Ферсман А. Е. Избранные труды, т. V. М., 1959.
- Ферсман А. Е. Периодический закон Менделеева в свете современной науки. В кн. «Периодический закон Д. И. Менделеева и его философское значение». М., 1947.
- Хамрабаев И. Х. Магматизм и постмагматические процессы в Западном Узбекистане. Ташкент, 1958.
- Хлобустов А. А. Системный подход к геологическим исследованиям. В сб. «Методология геологических исследований». Владивосток, 1976.
- Хлобустов А. А. О сущности системного подхода. В сб. «Повышение эффективности производства». Науч. труды ТашПИ, вып. 216. Ташкент, 1977.
- Ченцов И. Г. Селен в отложениях палеогена Средней Азии. Труды ИГЕМ, вып. 28, 1959.
- Чжун Цзя-жун. О селенсодержащей сурьмяно-ртутной формации. «Геохимия», 1962, № 8.
- Шарапов И. П. Логический анализ некоторых проблем геологии. М., 1977.

- Шипулин Ф. К. Интрузии и рудообразование. М., 1968.
- Шнюков Е. Ф. [и др.]. Полезные ископаемые мирового океана. Киев, 1974.
- Щеглов А. Д. О новых типах рудных месторождений. «Разведка и охрана недр», 1978, № 5.
- Щербаков Ю. Г. Распределение и условия концентрации золота в рудных провинциях. М., 1967.
- Щербина В. В. Основы геохимии. М., 1972.
- Юшко-Захарова О. Е. Геохимия и минералогия селена и теллура в медно-никелевых месторождениях. М., 1964.
- Cech F., Rieder M., Vrana S. Drysdallite, MoSe_2 , a new mineral. «Neues. Jahrb. Mineral. Monatsh.», 1973, N 10.
- Goldschmidt V. M. Geochemistry. Oxford, 1954.
- Gualtieri J. Z. Arsenic. «Geol. Surv. Progress. Pap.», 1973, 820.
- Palache C. The minerals of Franklin and Sterling Hill Sussex Country, New Jersey. «Geol. Survey prof. papers», 180, Washington, 1935.
- Parry W. T., Nackowski M. R., Copper, lead and zinc in biotites from Basin and Range quartz monzonites «Econom. Geol.», v. 58, 1963, N 7.
- Radtke A. S., Scheiner B. J. Studies of hydrothermal gold deposition, Carlin deposit Nevada. «Econom. Geol.», «vol. 65, 1970, N 2.
- Szadeczky-Kardoss E. Über zwei neue Wertigkeitseignen der Geochemie und die geochemische Gruppierung der Elemente. «Acta geol. Acad. Sci. Hung.», 1952, N 1.
- Watson B. N. Zarge low grade silver deposits in N. America. «World Mining», 1977, N 3.
- Wells I. D., Mullens Th. E. Gold-bearing arsenian pyrite determined by microprobe analysis, Cortes and Carlin Gold Mines. «Econom. Geol. «v. 68, 1973, N 2.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава I. Химические элементы, их изотопы, изомеры и протонизотопы	5
Глава II. Геохимические причины современного распределения химических элементов в сферах Земли	19
Глава III. Научные принципы геохимической классификации элементов	31
Глава IV. Геохимические циклы важнейших для рудообразования химических элементов	51
Глава V. Сравнительная геохимическая характеристика парагенезисов элементов в условиях их природных концентраций	157
Заключение	162
Литература	164

Степан Тигранович Бадалов

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ ВАЖНЕЙШИХ РУДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Утверждено к печати
Ученым советом Института геологии и геофизики
им. Х. М. Абдуллаева и Отделением наук о Земле
АН УзССР*

Редактор *Р. Б. Якубович*
Художник *А. Ежов*
Технический редактор *В. М. Тарахович*
Корректор *Л. М. Мазурина*

ИБ № 1870

Сдано в набор 3.02.82. Подписано к печати 31.03.82. P05580. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага типографская № 1. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 10,5. Уч.-изд. л. 11,0. Тираж 1400. Заказ 26. Цена 1 р. 80 к.

Адрес Издательства: 700047. Ташкент, ул. Гоголя, 70.
Типография Издательства «Фан» УзССР, Ташкент, проспект М. Горького, 79.

Цена 1 р. 80 к.

5067

