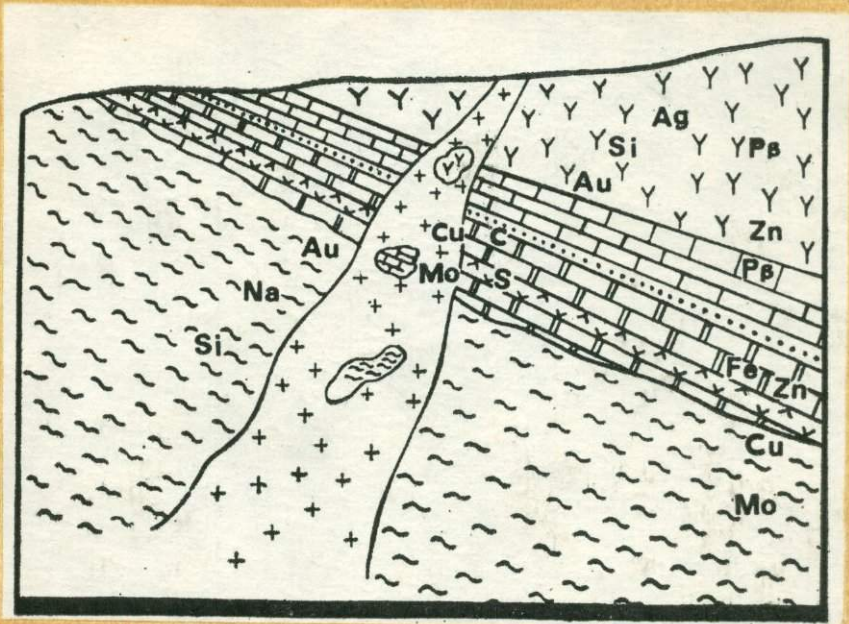


С.Т. БАДАЛОВ

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛАВНЕЙШИХ ПОРОДО- И РУДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ



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

С. Т. БАДАЛОВ

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ГЛАВНЕЙШИХ ПОРОДО- И
РУДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

5128

ТАШКЕНТ
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ФАН» УЗБЕКСКОЙ ССР
1987 г.



Бадалов С. Т. Геохимические свойства главнейших породо- и рудообразующих элементов. Ташкент: «Фан», 1987, 168 с.

В монографии с позиций системного подхода рассматриваются геохимические свойства кислорода, серы, кремния, алюминия, натрия, калия, железа, кальция, магния, фосфора, хлора, азота, рения, галлия, индия, германия, кадмия, цинка, свинца, меди, молибдена, золота и серебра в природных процессах, приводящих к их концентрациям. Исследуются причины и условия проявления таких геохимических свойств, как сидерофильность, литофильность, халькофильность, биофильность, нейтральность, галогенофильность, гидрофильность и атмосфильность в различных природных системах.

Для геохимиков, минералогов.

Табл.— 6, лит.— 102 назв., ил.— 5

Ответственный редактор
докт. геол.-мин. наук М. П. Баскаков

Рецензенты:

докт. геол.-мин. наук И. М. Голованов,
канд. геол.-мин. наук Т. М. Воронич

Степан Тигранович Бадалов

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛАВНЕЙШИХ ПОРОДО- И РУДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Утверждено к печати

*Ученым советом ИГГ им. Х. М. Абдуллаева
и Отделением наук о Земле АН УзССР*

Редактор Р. Б. Якубович
Художник А. А. Алимджанов
Технический редактор Л. П. Тюрина
Корректор А. А. Ковалева

ИБ № 3850

Сдано в набор 26.02.87. Подписано к печати 14.04.87. P00153. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага типографская № 1. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 10,5. Уч.-изд. л. 11,2. Тираж 1500. Заказ 44. Цена 1 р. 80 к.

Издательство «Фан» УзССР, Ташкент, 700047, ул. Гоголя, 70.
Типография Издательства «Фан» УзССР, Ташкент, проспект М. Горького, 79.

Б $\frac{1904020000-3466}{М 355(04)-87}$ 82—87

© Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1987 г.

ВВЕДЕНИЕ

В работе автора «Геохимические циклы важнейших рудообразующих элементов» (1982 г.) в историческом аспекте рассмотрены все особенности их поведения — от появления протоизотопов, стабильных изотопов и изомеров до образования природных концентраций на фоне всеобщего рассеяния в различных физических состояниях вещества — твердом, жидком, газообразном, плазменном, органическом, коллоидном и др.

В этой книге основное внимание уделено рассмотрению проблем причинности совместного нахождения в природных концентрациях (в частных случаях — месторождениях) главнейших рудообразующих элементов с определенными комплексами породообразующих. Для решения данной проблемы приводятся примеры, характеризующие образование концентраций в двух различных по составу вмещающих пород природных системах — сульфатно-карбонатных и силикатных. Для каждой системы наиболее типичными являются определенные комплексы как породо-, так и рудообразующих элементов. Именно в подобных природных системах рудообразующие элементы, составляющие, как правило, до 1% от массы рудных тел, образуют локальные концентрации. Естественно поэтому стремление к выявлению причин, приводящих к локализации оруденения, в которой более 99% (а иногда даже 99,9999%) массы вещества составляют компоненты вмещающих пород, не привнесенных извне в готовом виде, а *in situ* зафиксировавших в себе некоторые рудные и редкие элементы.

Решение подобных генетических проблем в геологии возможно только с использованием системного подхода, когда рассмотрение ведется от общего к частному, от системы в целом к ее части (в частном случае локальной концентрации элемента или их парагенезисов), являющейся следствием развития этой системы. При этом обязательно следует учитывать масштабность явлений, а также химизм и направленность процессов изменения вмещающих пород, предшествующих и сопровождающих локальное оруденение.

Еще Аристотель считал, что «высшей истинностью обладает причинность следствий, в свою очередь истинных» (Зубов, 1963).

При рассмотрении геохимии конкретных элементов автор уже более 15 лет придерживается представлений о том, что любой химический элемент как частица материи может обладать всеми геохимическими свойствами, присущими материи вообще. Однако, возможность обладания тем или иным геохимическим свойством зависит не столько от самого элемента, сколько от тех физико-химических условий, в которых он оказался. От самого же химического элемента зависит только степень проявления свойства — от очень слабо выраженного до наиболее характерного или интенсивного. Для большей конкретности в данной работе геохимические свойства элементов рассматриваются не отдельно для каждого из них, а в парах элементов, часто находящихся совместно. Естественно, каждое свойство элемента выражается его отношением или взаимодействием с другими элементами или компонентами природных систем, т. е. главное в любых системах — это взаимодействие, а не тела.

Еще древние греки знали, что «целое больше суммы частей», а по Г. Гегелю «целое прежде частей».

Таким образом, изучение природных систем, которые создают локальные части, представленные концентрациями элементов (месторождениями), следует считать обязательным. В идеальном случае для объяснения условий образования той или иной концентрации следовало бы рассмотреть все компоненты системы в целом с конечным балансом их распределения.

Следует отметить, что все научные открытия в физике и химии относятся к проблеме выявления новых, ранее неизвестных свойств вещества, состоящего из атомов или молекул.

К крупнейшим научным открытиям XX века можно отнести установление у химических элементов всех возможных валентностей или степеней окисления, изменение степени свойства или самого свойства у любого элемента в зависимости от 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 физиками установлено, что и пустота (или 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 абсолютно нейтральными, обладают необычными для них свойствами (их соединения с кислородом, хлором, фтором и другими элементами). Все 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.

Исходя из наших представлений, все эти открытия являются столь естественными, что их можно научно предсказать с указанием конкретных физико-химических условий, при которых эти новые свойства проявятся. Данное положение вытекает из того,

что если какой-либо элемент не может обладать каким-либо необычным для него свойством, но никакие силы не могут заставить его изменить обычные свойства на «необычные» или «неземные». Однако, только потому, что в каждом элементе от природы заложены все присущие ему свойства (без исключения), их можно вызвать в соответствующих (обычно экстремальных) условиях.

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

Отдельные разделы, которые ранее были частично опубликованы, в данной работе переработаны с учетом новейших материалов.

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

В данной работе, как и в предыдущей (1982), не рассматривается проблема превращений элементов, приводящих либо к возникновению отдельных изотопов у некоторых элементов, либо к изменению периода их полураспада. По этим проблемам существует специальная литература (Боганик, 1951, 1953; Баскаков, 1954 и др.). В геохимии большинства химических элементов главную роль в условиях их концентраций играют стабильные изотопы, число которых у различных элементов изменяется от 1 (золото, фтор, натрий, алюминий, фосфор, иод, висмут и другие, всего 20) до 10 (олово). По А. С. Уклонскому (1955), возраст химического элемента находится в прямой зависимости от количества стабильных изотопов, т. е. чем древнее по времени возникновения элемент, тем должно быть больше изотопов и наоборот. Вероятно, эта зависимость не для всех элементов проста, так как причины образования изотопов разные, что и определяет их количество у каждого элемента.

Известно, что периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева была открыта в 1869 г. вне представлений об изотопах (Ферсман, 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.

Из современных представлений о причинах появления химических элементов на Земле вытекает, что большая часть из них возникла 5—8 млрд. лет тому назад. Следует полагать, что химические элементы, возникшие в то время, были представлены не всеми существующими ныне их изотопами, а только изначальными, т. е. протоизотопами, тогда как все остальные их изотопы и изомеры образовались позже в результате многих причин (α -распад, β -переход, k -захват и др.). В связи с этим протоизотоп каждого химического элемента, являясь изначальным, в наибольшей степени характеризует сам элемент и важнейшей физической константой следует считать его массовое число (наряду с поряд-

ковым номером в таблице), а не атомный вес, являющийся средне-взвешенной величиной всех его изотопов (Бадалов, 1973).

Гениальное предвидение Д. И. Менделеева о наличии многих неизвестных в то время химических элементов вытекало из его общеприродных представлений о единстве и взаимосвязанности всех существующих элементов. Это позволило обосновать существование ряда элементов, столь естественных в системе элементов. По Д. И. Менделееву (1871), важнейшей основой при составлении таблицы являлась близость или сродство элементов между собой, выраженное в явлениях изоморфизма.

В последние годы у некоторых изотопов выявлены изомеры, отличающиеся от аналогичных изотопов того же элемента одним из физических свойств (распадом или устойчивостью и т. д.). Поэтому каждый изотоп и его изомер как по причине образования, так и по некоторым свойствам следует считать самостоятельным элементом.

В отличие от протоизотопа все остальные его изотопы, возникшие позже, являются продуктами различных превращений других элементов.

Выявление протоизотопов у всех химических элементов привело к открытию весьма интересных закономерностей. Оказалось, что протоизотопы энергетически наиболее устойчивы, хотя часть из них распространена в настоящее время незначительно, а некоторые еще даже не обнаружены. Массовое число протоизотопа является средним между двумя соседними элементами.

Характерно, что элементы-моноизотопы располагаются в таблице Менделеева не рядом, а через один элемент. Моноизотопами, как правило, являются элементы с нечетными порядковыми номерами: 9, 11, 13, 15, 25, 27, 39, 41, 43, 45, 53, 55, 59, 61, 65, 67, 69. Исключение составляет бериллий — 4. Все моноизотопы имеют также нечетные величины их массовых чисел (9, 19, 23, 27, 31, 45, 55, 59 и т. д.). В работе наличие зависимостей между распространенностью химических элементов, четность и нечетность их порядковых номеров, а также количество изотопов и четность элементов (Войткевич и др., 1977; Баскаков, 1964 и др.) не рассматриваются.

Массовые числа протоизотопов должны служить более объективной основой для установления каких-либо закономерностей в поведении химических элементов, чем их атомные веса. 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 оказался почти на 1 больше, чем у следующего за ним калия. Истинное же массовое число протоизотопа аргона должно составлять 37 (до него у хлора равно 35, а у последующего калия — 39). Однако этот протоизотоп аргона,

так же как протоизотопы еще трех элементов (технеций — 97, лантан — 137, церий — 139) пока не установлены, хотя их 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 (№ 83 — висмут), а 75% протоизотопов

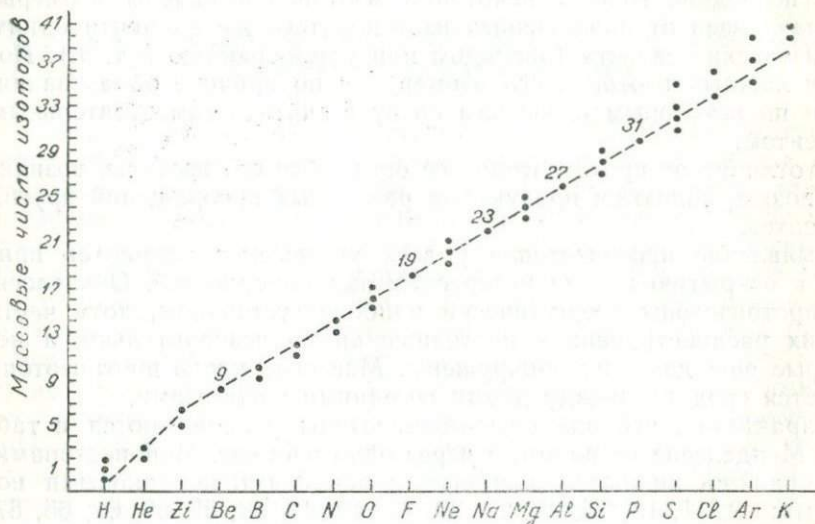


Рис. 1. Распределение протоизотопов легких элементов (от водорода до калия).

химических элементов выявлено при наличии у них от 2 до 10 изотопов.

Мы на примере первых 19 элементов таблицы Менделеева (от водорода до калия) показали общую 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), оказалась проходящей через нечетные же протоизотопы промежуточных между ними элементов. Между хлором и калием линия проходит через точку с массовым числом 37, что и соответствует протоизотопу аргона.

Характерно, что у таких элементов, как литий, бор, углерод и азот, имеющих 2 изотопа (четный и нечетный), протоизотопами являются только нечетные изотопы. У следующих четырех элементов — кислорода, неона, магния и кремния — по 3 изотопа, из которых один нечетный и тот является протоизотопом. По распространенности протоизотопы могут быть как резко преобладающими (лития — 7 более 92%, бора — 11 около 80%,

хлора — 35 — 75,5%), так и представленными в очень малых количествах (углерода — 13—1,1%, азота — 15 около 0,36%, кислорода — 17 около 0,037%, неона — 21 0,25% и др.).

Аналогичная закономерность отмечается и для последующих элементов — от калия до висмута со следующей особенностью: различия между массовыми числами протоизотопов здесь периодически сменяются 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). Оказалось, что для 38 химических элементов разница составляет 2, тогда как у 44 она равна 3 (табл.1).

Тот факт, что из 83 химических элементов со стабильными изотопами (от водорода до висмута) 61 имеет нечетные величины массовых чисел протоизотопов и только 22 — четные значения не увязывается с общепринятыми представлениями о большей устойчивости элементов с четными величинами атомных весов. Данная особенность была изначально 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 между количеством нейтронов и протонов в протоизотопах должна существовать определенная закономерность. По этому признаку можно выделить 6 наиболее устойчивых групп протоизотопов (табл.2), в которых разница между массовыми числами протоизотопов соседних элементов равна двум (от водорода до висмута):

1) легкие элементы (от лития до калия, т. е. от № 3 до № 19) с постоянной разницей на 1 между числом нейтронов и протонов — 17 элементов. Среди этих элементов 5 являются моноизотопами, а у остальных 12 имеется от 2 до 4 изотопов;

2) элементы от № 23 до № 29 (от ванадия до меди) с постоянной разницей на 5 между числом нейтронов и протонов у протоизотопов — 7 элементов. Среди них 2 моноизотопа (марганец и кобальт), а остальные имеют от двух до пяти изотопов;

3) элементы от № 35 до № 43 (от брома до технеция) с разницей на 11 между числом нейтронов и протонов у протоизотопов — всего 9 элементов. Из них 2 являются моноизотопами;

4) элементы от № 55 до № 59 (от цезия до празеодимия) с разницей на 23 между числами нейтронов и протонов у протоизотопов — всего 5 элементов (среди них 2 моноизотопа);

5) элементы от № 67 до № 69 (от гольмия до тулия) с разницей в 31 — всего 3 элемента;

6) элементы от № 73 до № 75 (от тантала до рения) с разницей в 35 — всего 3 элемента.

| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | | | | | | |
|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--|
| 1 | | | | | | | ¹ ₁ H | ² ₂ He | | | | | | |
| 2 | ³ ₂ Li | ⁴ ₂ Be (9) | ⁵ ₂ B | ⁶ ₃ C | ⁷ ₂ N | ⁸ ₃ O | ⁹ ₂ F (19) | ¹⁰ ₃ Ne | | | | | | |
| 3 | ¹¹ ₂₃ Na | ¹² ₂₅ Mg | ¹³ ₂₇ Al | ¹⁴ ₂₉ Si | ¹⁵ ₃₁ P | ¹⁶ ₃₃ S | ¹⁷ ₃₅ Cl | ¹⁸ ₃₇ Ar (?) | | | | | | |
| 4 | ¹⁹ ₃₉ K | ²⁰ ₄₂ Ca | ²¹ ₄₅ Sc | ²² ₄₈ Ti | ²³ ₅₁ V | ²⁴ ₅₃ Cr | ²⁵ ₅₅ Mn | | ²⁶ ₅₇ Fe | ²⁷ ₅₉ Co | ²⁸ ₆₁ Ni | | | |
| | ²⁹ ₆₃ Cu | ³⁰ ₆₆ Zn | ³¹ ₆₉ Ga | ³² ₇₂ Ge | ³³ ₇₅ As | ³⁴ ₇₈ Se | ³⁵ ₈₁ Br | ³⁶ ₈₃ Kr | | | | | | |
| 5 | ³⁷ ₈₅ Rb | ³⁸ ₈₇ Sr | ³⁹ ₈₉ Y | ⁴⁰ ₉₁ Zn | ⁴¹ ₉₃ Nb | ⁴² ₉₅ Mo | ⁴³ ₉₇ Tc (?) | | ⁴⁴ ₁₀₀ Ru | ⁴⁵ ₁₀₃ Rh | ⁴⁶ ₁₀₆ Pd | | | |
| | ⁴⁷ ₁₀₉ Ag | ⁴⁸ ₁₁₂ Cd | ⁴⁹ ₁₁₅ In | ⁵⁰ ₁₁₈ Sn | ⁵¹ ₁₂₁ Sb | ⁵² ₁₂₄ Te | ⁵³ ₁₂₇ I | ⁵⁴ ₁₃₀ Xe | | | | | | |
| 6 | ⁵⁵ ₁₃₃ Cs | ⁵⁶ ₁₃₅ Ba | ⁵⁷ ₁₃₇ La (?) | ⁷² ₁₇₈ Hf | ⁷³ ₁₈₁ Ta | ⁷¹ ₁₈₃ W | ⁷⁵ ₁₈₅ Re | | ⁷⁶ ₁₈₈ Os | ⁷⁷ ₁₉₁ Ir | ⁷⁸ ₁₉₄ Pt | | | |
| | ⁷⁹ ₁₉₇ Au | ⁸⁰ ₂₀₀ Hg | ⁸¹ ₂₀₃ Tl | ⁸² ₂₀₆ Pb | ⁸³ ₂₀₉ Bi | | | | | | | | | |
| Лантаноиды | | | | | | | | | | | | | | |
| ⁵⁸ ₁₃₉ Ce | ⁵⁹ ₁₄₁ Pr | ⁶⁰ ₁₄₄ Nd | ⁶¹ ₁₄₇ Pm (?) | ⁶² ₁₅₀ Sm | ⁶³ ₁₅₃ Eu | ⁶⁴ ₁₅₆ Gd | ⁶⁵ ₁₅₉ Tb | ⁶⁶ ₁₆₂ Dy | ⁶⁷ ₁₆₅ Ho | ⁶⁸ ₁₆₇ Er | ⁶⁹ ₁₆₉ Tm | ⁷⁰ ₁₇₂ Yb | ⁷¹ ₁₇₅ Lu | |

В скобках — моноизотопы. Знак (?) — протоизотоп не установлен (Ar₃₇; Tc₉₇; La₁₃₇; Pm₁₄₇). Цифра в верхнем углу клетки — порядковый номер элемента; в нижнем углу — общее число изотопов.

Распределение протонов и нейтронов у протоизотопов химических элементов

| № п.п. | Элемент | Массовое число протоизотопов | Число протонов | Число нейтронов | Разница нейтроны—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 |
| 24 | 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 |

| № п.п. | Элемент | Массовое число протоизотопов | Число протонов | Число нейтронов | Разница нейтроны—протоны |
|--------|------------------------|------------------------------|----------------|-----------------|--------------------------|
| 48 | Кадмий | 112 | 48 | 64 | 16 |
| 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 | Йод ⁺ | 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 |

Примечание. Плюсом отмечены элементы-моноизотопы.

Таким образом, из 83 элементов со стабильными изотопами 44 входят в 6 групп, в каждой из которых отмечается постоянная разница между числом нейтронов и протонов — 1, 5, 11, 23, 31 и 35. В эти 6 групп входят 13 моноизотопных элементов (из 22), по которым эта разница контролируется в каждой из групп.

В табл. 3 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 № 107.

Для этих элементов, исходя из выявленной единой закономерности изменения соотношения нейтронов и протонов в ядрах,

Таблица 3

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

| Порядковый номер | Массовое число протоиотопа | 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 | Активный |
| 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 (3) | |
| 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 | |

можно предсказать величину массового числа их протоиотонов, т. е. наиболее энергетически устойчивых атомов данного элемен-

та. Оказалось, что установленные изотопы элементов от № 93 до № 104 не отвечают их протоизотопам, которые, следовательно, еще не обнаружены или не получены искусственно.

Массовые числа протоизотопов сверхтяжелых элементов также изменяются с разницей по отношению к предыдущим элементам на 2 или 3. Когда эта цифра увеличивается на 2, у группы элементов (обычно по 3 элемента) разница между числом нейтронов и протонов в ядре является постоянной (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 протоизотопов увеличивается на 1. Исходя из этой таблицы, можно целенаправленно искусственно получать не просто любые изотопы каждого элемента, а протоизотопы, которые, вероятнее всего, окажутся более устойчивыми.

Весьма примечательно, что у остальных протоизотопов 37 химических элементов, также входящих в 6 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 числами нейтронов и протонов закономерно увеличивается на 1, а между собой по массовым числам протоизотопов они различаются только на 3.

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

1) элементы с единственным изотопом (моноизотопы, по А. С. Уклонскому, 1955) — 22 и все они представлены своими протоизотопами, имеющими нечетные величины массовых чисел, хотя их распределение в таблице Д. И. Менделеева сравнительно равномерно — от легких (№ 4 — бериллий) до самых тяжелых (№ 83 — висмут). Однако они имеют наибольшее распространение в I, III, V, VII вертикальных группах, тогда как во II, IV и VI их практически нет. Особенно много их в III группе — 8 из 22;

2) элементы с 2 изотопами (диизотопы) — их 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).

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

3) элементы с 3 изотопами (всего 7) в основном все (за исключением лантана) очень легкие, имеют нечетные массовые числа протоизотопов и тяготеют ко 2 и 3 периодам таблицы;

4) элементы с 4 изотопами (их 6) имеют несколько более тяжелые массовые числа протонизотопов (от серы до стронция). У всех у них за исключением свинца, нечетные массовые числа протонизотопов. Таким образом, из 55 химических элементов,

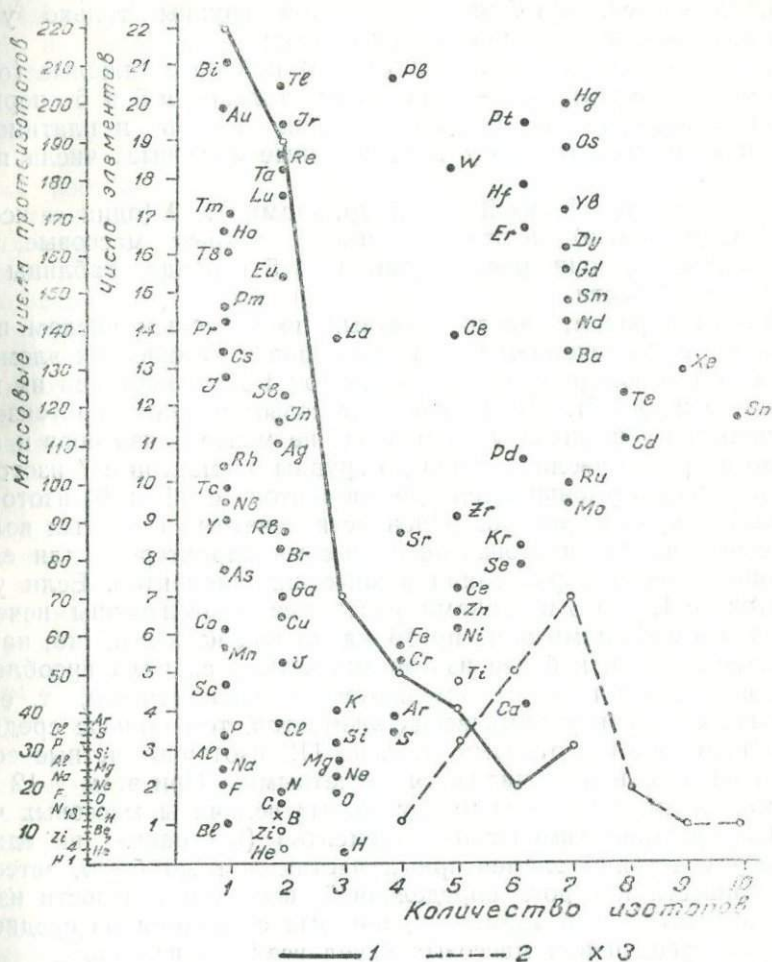


Рис. 2. Распределение протонизотопов в зависимости от количества изотопов у элементов

1—нечетные протонизотопы, 2—четные протонизотопы, 3—протонизотоп гелия.

имеющих от 1 до 4 изотопов, 53 с нечетными массовыми числами протонизотопов, что наиболее интересно в проблеме протонизотопов;

5) элементы с 5 изотопами (их 7) более тяжелые, чем предыдущая группа, и располагаются в основном в 4 периоде табли-

цы (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 двух нечетные массовые числа протоизотопов;

7) элементы с 7 изотопами (их 10) наиболее тяжелые (от молибдена до ртути) и располагаются только 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 (их 2 — теллур, кадмий), 9 (один — ксенон) и 10 (одно олово) изотопами имеют четные массовые числа протоизотопов, они располагаются в 5 периоде таблицы в ее центральной части.

Таким образом, число нечетных по массовым числам протоизотопов с увеличением числа изотопов у химических элементов резко и закономерно уменьшается (от 1 до 6 изотопов их число падает с 22 до 2). Четные по массовым числам протоизотопы начинаются с наличия у элементов не менее 4 изотопов и затем число их 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 единой закономерности образования химических элементов. Если у элементов с 1, 2 и 3 изотопами почти все протоизотопы нечетные, а с 4 и 5 изотопами они преобладали над четными, то, начиная с элементов с 6 и более изотопами, четные сначала преобладают над нечетными и затем сменяются только четными, т. е. чем больше изотопов у химических элементов, тем больше среди них с четными протоизотопами, 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 для него изначальными, тогда как все другие изотопы возникают по другим причинам (β -превращений, K -захвата, α -распада и др.). 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 изотоп. Возникая по различным причинам, 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, то есть это не частный случай, а, вероятнее всего, общее явление для всех химических элементов.

Так, при определении абсолютного возраста пород и минералов используют период полураспада одного из изотопов химических элементов (калия, урана, рубидия, рения и др.), считая, что данный изотоп не имеет изомеров и первоначально находился в 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 отличаются от изотопаблизнеца только одним свойством — стабильностью.

Помимо того, что содержание стабильного изомера отражается на определении абсолютного возраста пород и минералов по его радиоактивному изотопу, следует еще учитывать сам возраст минералов. Так, если калиевый минерал возник сравнительно недавно из более древних пород, то в нем будет нарушенное соотношение изотопов и, 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} — как за счет более легких изотопов Cl^{38} и Cl^{39} , так и более тяжелых — Ar^{41} , Ar^{42} , K^{42} , K^{43} , Ca^{43} и из своего изобара K^{40} ; Ca^{40} — за счет легких A^{37} , K^{37} , K^{38} , Ca^{37} , Ca^{38} и более тяжелых изотопов Ca^{41} , Sc^{41} , Sc^{43} , Ti^{43} и своего изобара Sc^{40} .

Таким образом, при возникновении одних и тех же изотопов по различным причинам (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 $Cl^{39} \rightarrow Ar^{40}$) вполне естественно, что их свойства оказываются различными, так как устойчивость этих изомеров будет зависеть только от причин их образования. Вероятно, изомеры, возникшие из более тяжелых изотопов других элементов, должны быть менее устойчивыми, 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 $K_{19}^{40} \rightarrow Ar_{18}^{40}$, т. е. образуется стабильный изотоп более легкого элемента, и β -переход, когда $Re_{75}^{187} \rightarrow Os_{76}^{187}$, т. е. возникает стабильный изотоп более тяжелого элемента). В связи с тем, что любой химический элемент и его изотоп могут в принципе 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 важными являются не размеры их атомов и ионов, конфигурации электронных оболочек и других физических параметров, а причинность возникновения и наличие необычных природных систем. Естественно также, что в ближайшем будущем главнейшими проблемами геохимии как науки станут вопросы предсказания моноизотопных концентраций отдельных элементов (Os^{187} и др.), причинность возникновения изотопов и их изо-

Таблица 4

Новые изотопы, открытые в период с 1950 по 1981 г.
(в скобках—период полураспада)

| Год публикации | Прометий | Плутоний | Америций | Кюрий | Берилий | Калифорний | Фермий | Менделевий |
|----------------|-----------------|---------------------------------|-----------------|---------------------------------|-----------------|----------------|---------------|----------------|
| 1950 | 147 (2,6 г) | 239 (24300 л) | 241 (458 л) | 242 (162 д) | 243 (4,6 г) | 244 (25 м) | — | — |
| 1958 | 145 (17,7 л) | 242 (3,79·10 ⁵ л) | 243 (7950 л) | 245 (9300 л) | 249 (314 д) | 251 (800 л) | 253 (3 л) | 256 (1,5 г) |
| 1981 | То же | 244 (7,7·10 ⁷ л) | То же | 247 (1,64·10 ⁷ л) | 247 (1400 л) | То же | 257 (8) д) | 258 (54 д) |
| 1972 | 147 | 240 | 243 | 245 | 247 | 250 | 256 | 259 |

Протоизотоп

меров, 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 др. Огромная геохимическая роль изотопов в геологии несомненна (Ранкама, 1956).

Приводим данные по выявлению новых изотопов у прометия и трансурановых элементов за период с 1950 по 1981 гг. (табл. 4).

В таблице для сравнения приведены наши данные 1972 г. по протоизотопам, которые показывают, что для ряда элементов наиболее вероятные массовые числа протоизотопов подтверждаются новейшими данными, а для некоторых они еще не установлены, хотя по естественной закономерности должны существовать. Особенно хорошее совпадение массовых чисел протоизотопов с вновь установленными наблюдается у америция (243), кюрия (245), берклия (247).

В работах по изотопам существуют понятия об изобарах и 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) у них 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. в его изобар, а последний присутствует в виде единственного изотопа или устанавливается его изотопный сдвиг, можно говорить об их генетическом единстве и о том, что 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 — 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, %):

$K^{40}(0,018) - Ar^{40}(99,6) - Ca^{40}(96,97); Ca^{46}(0,0033) - Ti^{46}(7,93);$

$Ca^{48}(0,185) - Ti^{48}(73,94); Ti^{50}(5,34) - V^{50}(5,34) - Cr^{50}(4,31);$

$Cr^{54}(2,38) - Fe^{54}(5,82); Fe^{58}(0,33) - Ni^{58}(67,88);$

$Rb^{87}(27,85) - Sr^{87}(7,02); In^{115}(95,72) - Sn^{115}(0,35);$

$Te^{130}(34,48) - Xe^{120}(4,08); Re^{187}(62,93) - Os^{187}(1,64);$

$Pt^{190}(0,012) - Os^{190}(26,4); Pt^{198}(7,21) - Hg^{198}(10,02).$

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

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

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

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

2. По 50 нейтронов: $Kr^{86}(07,37) - Rb^{87}(27,85) - Sr^{88}(82,56) - Y^{89}(100,0) - Zr^{90}(51,46).$

3. По 60 нейтронов: $Ru^{104}(18,58) - Pd^{109}(27,33) - Ag^{107}(51,35) - Cd^{108}(0,875).$

4. По 62 нейтрона: $\text{Pd}^{108}(26,71) - \text{Ag}^{109}(48,65) - \text{Cd}^{110}(12,39) - \text{Sn}^{112}(0,96)$.
5. По 116 нейтронов: $\text{Os}^{192}(41,0) - \text{Ir}^{193}(62,7) - \text{Pt}^{194}(32,09) - \text{Hg}^{196}(0,146)$.
6. По 118 нейтронов: $\text{Pt}^{196}(25,3) - \text{Au}^{197}(100,0) - \text{Hg}^{198}(10,02)$.

Из приведенных парагенезисов изотопов разных элементов, но 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, из которых некоторые могут совпадать друг с другом или по атомному весу (изобары), или по числу нейтронов. Для доказательства того, что эти сочетания элементов естественные, 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 являются случайными, так как многие сочетания этих элементов 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, потому что все химические элементы и, следовательно, и их изотопы рассеяны совместно и повсюду, но в разных количественных соотношениях.

Более характерные 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 др. В этих случаях для объяснения их концентраций в одних и тех же минералах или рудах месторождений не требуется наличие изотопов и изобар, а все зависит только от равной степени их геохимических свойств в конкретных природных системах.

Характерно, что элементы, представленные единственным изотопом (золото, мышьяк, иттрий и др.), должны быть 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.

Наиболее характерно, что каждый элемент изотонического парагенезиса может встречаться и обособленно от всех остальных элементов ряда и при этом иметь тот же изотопный состав с естественной распространенностью всех изотопов, т. е. сочетание

элементов в парагенетические ряды по их изотопам в значительной степени явление случайное и не может объясняться единством их совместного нахождения и образования.

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 показывают, что проблемы теоретической геохимии элементов и их изотопов приобретают все большее значение в геологической науке.

Таким образом, рассмотрение геохимии любого элемента следует начинать с его протоизотопа, затем выявить причинности возникновения всех остальных его изотопов и установить их распространенность и изотопные сдвиги. Изучение геохимии элемента, особенно в условиях образования его природных концентраций, проводится по существующим методикам (Бадалов, 1969 и др.).

Глава II. О ПРИЧИНАХ СОВМЕСТНОГО НАХОЖДЕНИЯ ГЛАВНЕЙШИХ ПОРОДО- И РУДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

Выяснение причинности совместного нахождения химических элементов в природных концентрациях — одна из важнейших генетических проблем геологии. От решения этого вопроса зависят многие научные выводы и практические рекомендации. Следует особо отметить общеизвестный факт, что для большинства рудообразующих и редких элементов их нахождение в природных концентрациях (месторождениях) составляет всего 0,001—0,0001% от общего количества в земной коре, тогда как более 99,99% этих элементов находится в состоянии рассеяния в породах, когда все известные элементы присутствуют совместно. В этом состоянии между элементами нет антагонизма, тогда как считается, что в условиях их концентраций между некоторыми из них существует антагонизм, т. е. в концентрациях они совместно не встречаются (Ферсман, 1955). Однако фактический материал за последние 20—25 лет показал, что в природных условиях между элементами в месторождениях нет антагонизма, что вытекает из многочисленных открытий новых минеральных видов и их концентраций, в которых сочетания элементов или их минеральных видов считались запрещенными или чуждыми. Широкое разнообразие геохимических свойств у каждого химического элемента позволяет ожидать нахождения почти любых их сочетаний в природных системах, особенно в условиях концентрации. При этом мы считаем, что элементы обладают всеми геохимическими свойствами, присущими материи, однако проявляется каждое из этих свойств в конкретных природных системах (Бадалов, 1973). Очевидно, что рудообразующие и редкие элементы не образуют обособленных концентраций, а постоянно сопровождаются в каждом из геохимических типов природных систем определенным парагенезисом породообразующих элементов. Об этом же свидетельствует известная закономерная приуроченность рудных и нерудных месторождений к породам определенного состава, возраста и происхождения. Так, концентрации золота тяготеют к породам, резко обогащенным кремнеземом, органическим веществом и мышьяком, месторождения

свинца и цинка — к карбонатным породам магнезиального состава (в Средней Азии это породы верхнего девона), медно-порфировые месторождения — к породам сиенито-диоритового состава и т. д.

Подобные взаимоотношения концентраций рудных элементов с вмещающими породами определенного состава свидетельствуют об их тесной взаимосвязи.

Запрещенные, или «чуждые» минеральные ассоциации для золота такие, как совместное образование концентраций золота с магнетитом, гематитом, шеелитом, антимонитом и другими минералами. Однако именно с этими и некоторыми другими рудными минералами золото образует наиболее интересные концентрации. Все зависит от тех природных рудообразующих систем, которые в случае золотоносности независимо от наличия или отсутствия других компонентов образуют соответствующие концентрации.

Наиболее характерный пример «чуждых» ассоциаций — паратруты — вольфрам, хотя в настоящее время известно месторождение Тамватней, представленное киноварью с тунгстенитом (дисульфид вольфрама), которые совместно образуют рудные тела.

Понятия об антагонизме химических элементов и, как следствие, о «чуждых» минеральных ассоциациях, возникли из классических представлений о наличии у каждого из элементов главных геохимических свойств, по которым они относились к одному из классов или групп (Ферсман, 1965; Щербина, 1972). С появлением новых фактических материалов по каждому химическому элементу оказалось, что все они обладают разнообразными геохимическими свойствами, присущими материи в целом. Исходя из этого, представилась возможность предсказания новых или ранее неизвестных в природных условиях геохимических свойств у элементов, оказавшихся в необычных, экстремальных системах. В подобных условиях одновременно может оказаться несколько химических элементов, которые ранее совместно не встречались. При этом они образуют свои необычные формы нахождения, соответствующие по геохимическим свойствам самой системе. В случае совместного нахождения ртути и вольфрама в резко выраженной халькофильной системе оба элемента образуют свои сульфидные соединения — HgS и WS_2 , которые ранее в подобном сочетании концентраций не создавали.

Из различных причин, приводящих к совместному нахождению химических элементов (рудообразующих, редких и других) в минеральных и иных формах нахождения, кратко рассмотрим шесть, имеющих наибольшую геохимическую значимость в природных физико-химических системах. Эти причины различаются как по масштабности проявлений, так и по качественному характеру форм связи.

Причинность совместного нахождения элементов может быть связана как с их единым источником, так и с различными. При этом обязательно следует учитывать причинность совместного на-

хождения не только рудообразующих и редких элементов в природных концентрациях (в частности, в месторождениях), но и постоянно сопровождающих их в этих условиях важнейших породообразующих элементов. Очень часто именно благодаря им возникают те или иные рудные скопления (Бадалов, 1977). Компоненты вмещающих пород, участвующие в рудообразовании (кремнезем, щелочи, кальций, магний и другие), как правило, резко преобладают в рудах (обычно более 99%), и, чаще всего, их источником служат сами вмещающие оруденение породы. Если предположить, что для образования рудных концентраций необходимы для этого рудообразующие и редкие элементы привносятся извне в готовом виде и накладываются на ранее возникшие метасоматические процессы, то трудно объяснить, почему оруденение оказывается в наиболее благоприятных для метасоматоза породах, что характерно в целом для каждого из генетических типов месторождений в мире.

Геолого-формационный фактор или причинность совместного нахождения элементов. По данному фактору возникающие те или иные геологические объекты имеют обычно несколько источников образования. Этим фактором объясняются условия образования пород различного состава, возраста и происхождения—осадочных, изверженных, метаморфических и др. В каждой из них одновременно присутствует несколько химических элементов в разных формах нахождения, источники которых могут быть различными.

Образование изверженных пород сопровождается внедрением магмы в другие породы. При этом ее первичный состав постепенно меняется за счет полного или частичного вовлечения компонентов из вмещающих пород, что устанавливается при макро- и микроскопическом изучении. Даже в трубчатых телах кимберлитового типа всегда имеются ксенолиты различных пород как глубинного, так и местного источника. Каждая порода в зависимости от условий образования имеет свои особенности по причинам совместного нахождения различных элементов. Например, основные и особенно ультраосновные породы характерны для определенных комплексов элементов семейства железа и платиновой группы. При этом нередко специализация изверженных пород зависит от потенциальной обогащенности вмещающих пород определенными элементами. Однако наличие геохимической и металлогенической специализации изверженных пород не может служить критерием наличия какой-либо ее связи с оруденением, так как почти любая изверженная порода при становлении способна удержать в себе (или зафиксировать) почти любое количество (обычно в пределах до 5—10 и более кларков) рудообразующих элементов, которые после затвердевания породы сохраняются в ней. Иногда подобные породы, особенно на участках резкого обогащения отдельными компонентами, могут представлять практический интерес (скопления хромита, магнетита, ильменита и других минера-

лов). Чаще всего в подобных породах в результате последующих метасоматических процессов с перемещением вещества образуются локальные концентрации, имеющие большое практическое значение. Так образуются многие медно-никелевые, железорудные и другие месторождения по основным породам и др.

Метаморфические породы в зависимости от их состава и условий образования могут содержать различные комплексы элементов. При этом многие особенности минерального состава таких пород зависят от фаций метаморфизма, в каждой из которых возникают определенные, наиболее устойчивые минеральные ассоциации. В некоторых случаях при интенсивных процессах изменений подобных пород в них возникают мощные метасоматические изменения, нередко сопровождаемые прожилково-жильными образованиями с концентрациями в них золота, серебра, вольфрама и других элементов. Не менее интересны в этом отношении осадочные породы различного состава, возраста и происхождения. Почти в каждой из них присутствуют компоненты различного генезиса. Например, карбонатные породы доломитового состава постоянно содержат органическое вещество и комплекс рудных и редких элементов (цинк, медь, свинец, кадмий и другие); современные осадки дна морей и океанов, обогащенные марганцем, никелем и другими элементами, — россыпи различного возраста, в которых наряду с сингенетичными имеются компоненты и иного генезиса. Так, в конгломератах Витватерсранда (ЮАР), представленных отдельными горизонтами или «рифами», совместно находятся золото, уран, алмазы, хромит, магнетит и другие элементы или их минеральные формы. Их совместное нахождение объясняется следующими причинами: золото и уран осаждены органическим веществом в момент образования конгломератов; алмазы (в виде кристаллов) оказались в них в результате разрушения алмазоносных пород (кимберлитовых) и выноса их речными потоками; хромиты, магнетиты и другие минералы могли попасть в конгломераты путем привноса из разрушаемых основных и ультраосновных пород.

Таким образом, геолого-формационный фактор — наиболее масштабный и нередко имеет региональное значение, что приводит к формированию геохимических провинций, в пределах которых в результате различных процессов возникают природные концентрации нескольких элементов в форме их ведущих минералов. Форма связи между элементами и их минералами в таких образованиях может быть различной — от генетической общности по их источнику до собственно механических явлений (перенос пород и минералов реками, ледниками и т. д., заимствование компонентов вмещающих пород при становлении изверженных и др.), обусловивших их совместное накопление.

Генетические факторы приводят к образованию определенных парагенезисов в связи с эндогенными и метаморфогенными процессами преобразования изверженных и осадочных по-

род. В результате возникают метасоматические, прожилково-вкрапленные и жильные образования, обогащенные двумя или несколькими минералами различных элементов. Подобные образования столь характерны для многих районов мира, что систематизируются в рудные формации. Одна из особенностей подобных формаций — наличие определенного парагенезиса минералов, возникающего в близких по составу породах. Такими формациями являются: медно-порфировая в породах монцитит-сиенит-диоритового состава, представленная в основном пиритом, халькопиритом, молибденитом, иногда галенитом и сфалеритом с комплексом элементов-примесей (рений, золото, серебро, селен, теллур и др.); свинцово-цинковые в карбонатных породах магнезиального состава, состоящие из галенита, сфалерита, пирита, а также редких минералов и элементов-примесей (серебро, кадмий, индий, висмут и др.); собственно золоторудные с различным количеством сульфидов, селенидов и теллуридов золота, серебра, висмута и других элементов: кварц-шеелит-золоторудные с пиритом и арсенопиритом и мн. др.

Образование всех генетических типов месторождений обусловлено главным образом масштабностью и причинностью возникновения и становления природных рудообразующих систем, важнейшей генетической особенностью которых является состав вмещающих пород в качестве источника как всех пороодообразующих, так и главнейших рудообразующих и редких элементов. Если для пороодообразующих элементов источником, почти единственным для большинства из них, следует считать сами вмещающие породы (особенно для кремнезема, кальция, магния, глинозема, щелочей, железа и др.), то в отношении главных рудных и редких элементов вопрос может решаться только с учетом конкретных условий в каждой природной системе. При этом решение вопросов об источниках тех или иных элементов или компонентов в рудных зонах или телах зависит от методологического подхода к проблеме в целом. Наиболее объективный подход к решению важнейшей в геологической науке проблеме является системный, т. е. от общего к частному. При таком подходе следует рассмотреть минералого-геохимические особенности всей рудообразующей системы в целом и подсчитать баланс распределения каждого интересующего нас элемента от его нахождения во вмещающих породах через метасоматиты до рудных тел. Только после того, как для каждого элемента в единой системе будут выявлены закономерности его распределения (зональность отложения элементов и их минеральных видов и парагенезисов и др.) можно решить вопрос об их возможных источниках в данной системе. При учете масштабности природных систем, а также химизма всех взаимосвязанных между собой предшествующих и сопровождающих оруденение метасоматических процессов устанавливается истинная роль и значение всех пород, вовлеченных в развитие и становление всей системы

в целом. Следует вновь отметить, что главные и редкие компоненты руд обычно составляют не более 1% ее массы, а для многих редких элементов еще менее (до 0,0001% или 1 г/т), тогда как вся масса рудообразующей системы представлена компонентами вмещающих или подстилающих оруденение пород.

В генетическом факторе кроме изучения главнейших рудообразующих и редких элементов и выяснения их источников не менее важной представляется проблема источника важнейших анионов-осадителей, т. е. кислорода, серы, селена, теллура, сурьмы, мышьяка, реже хлора.

В зависимости от источника этих элементов и их участия в природных системах следует ожидать возможность образования соответствующего оруденения. С этих позиций более объективно объясняется причинность образования всего разнообразия сульфидных месторождений Карамазара — уникального рудного региона. Для образования разнообразных сернистых соединений, составляющих основу многих рудных месторождений региона, необходим источник серы, каким для всего региона являются осадочные сульфат-карбонатные толщи пород девонского возраста, в которых ранее установлены горизонты ангидрита общей мощностью более 100 м, что соответствует почти 200 м первоначального гипса. Характерно, что сульфидное оруденение в Карамазаре располагается либо в породах девонского возраста (особенно свинцово-цинковое в доломитах), либо в более молодых, т. е. в связи с сульфатоносными карбонатами, либо в разных породах независимо от их состава и происхождения. Поэтому в Карамазаре наиболее масштабные предрудные процессы, а также некоторые сульфидные месторождения (особенно медно-порфиrowого типа) сопровождаются сульфатным метасоматозом вмещающих пород (ангидритизация интрузивных пород в медно-молибденовых месторождениях, алунитизация вулканогенных пород, предшествующая образованию золоторудных месторождений региона и др.).

Сульфатный метасоматоз предшествует сульфидному оруденению и сопровождает его, а сульфатные минералы нередко являются и главнейшими жильными в рудах. Так, в медно-молибденовых рудах Алмалыка это ангидрит, в свинцово-цинковых — барит и таумасит. По количеству сульфатов в эндогенных месторождениях Карамазара регион также уникальный, так как сульфатов здесь в сотни раз больше, чем сульфидов. В распределении сульфатных минералов в эндогенных месторождениях Карамазара установлена определенная зональность: наиболее ранний сульфидный минерал, количество которого с глубиной увеличивается, — ангидрит (синхронно с ним отлагается пирит), затем следует алунит, а выше в близповерхностных условиях наиболее устойчивы таумасит и, особенно, барит (отлагается синхронно с галенитом и киноварью). Количественные соотношения сульфатов и сульфидов, вертикальная зональность в отложении

сульфат-сульфидных минеральных парагенезисов свидетельствуют о том, что единственный неисчерпаемый источник серы для образования сульфидных рудных месторождений Кармазара — осадочные сульфатно-карбонатные породы девонского возраста, которые вовлечены в рудообразующие системы в процессах их возникновения и становления.

Осадочные сульфаты первоначально были представлены гипсом, в результате дегидратации перешедшим в ангидрит и выделившим при этом огромное количество свободной воды, которая при температуре 200—250° произвела все метасоматические изменения вмещающих пород и вызвала образование всех известных в регионе рудных месторождений.

Таким образом, рассматривая генетический фактор в целом, можно считать, что важнейшим в нем является учет активной роли вмещающих и подстилающих пород в качестве возможного источника не только главных породообразующих компонентов, но и рудообразующих и редких элементов, а также основных анионов-осадителей — кислорода и серы. Рудообразующая система рассматривается как единое целое, для нее необходимо выяснение всех закономерностей распределения элементов и их минеральных форм нахождения. Это позволит в конечном счете представить общую схему-модель, позволяющую решить некоторые вопросы источника вещества и генезиса рудной концентрации.

Минералогические факторы определяют закономерности совместного нахождения элементов в единой кристаллической структуре минерала, т. е. параэлементов, по А. С. Уклонскому (1952). Возможности возникновения каждого природного химического соединения (минерала) зависят от геохимических свойств элементов, участвующих в реакции и способных совместно создать наиболее устойчивое в данных условиях соединение. Устойчивость соединений в свою очередь зависит от концентраций компонентов, участвующих в процессе, так как важнейшим при этом является концентрация аниона-осадителя серы или кислорода. Характерно, что в вертикальном ряду (снизу вверх) в сульфидных минералах содержание серы постепенно снижается от пирита с содержанием серы более 53% до галенита с содержанием серы 13%. В этом же ряду соответственно по содержанию серы изменяются и сульфаты, сопровождающие эти сульфиды — от ангидрита на глубине до барита вблизи поверхности.

В связи с тем, что почти каждый химический элемент обладает большим разнообразием геохимических свойств, возможности их соединений между собой в виде минералов еще далеко не исчерпаны. Ежегодно открываются десятки новых минералов, среди которых нередко имеются соединения с ранее неизвестными параэлементами. В отличие от генетических факторов, которые не всегда приводят к образованию тесной связи между элементами (в свинцово-цинковых рудах свинец представлен

галенитом, а цинк — сфалеритом), минералогические факторы приводят к параэлементам. Открытие каждого нового минерала или его предсказание с последующим открытием расширяют возможности использования этих факторов для установления новых минеральных видов и типов минерального сырья. Для выявления параэлементов необходимо знать, какие именно химические элементы, кроме ведущих и входящих в формулу минерала, следует учитывать при определении понятия о параэлементах. Очевидно, что не каждый элемент, оказавшийся в том или ином минерале, следует считать параэлементом, а только те элементы-примеси, содержание которых в каждом конкретном случае превышает его минеральный кларк. Так, в сфалерите параэлементом может быть кадмий при его содержании более 0,28%, в молибдените — рений при содержании более 110 г/т и др.

Кристаллохимические факторы совместного нахождения элементов обусловлены, главным образом, изоморфизмом или изо- и гомеоструктурным вхождением элементов-примесей в кристаллическую структуру минерала-хозяина. Наличие и форма вхождения элементов-примесей связаны с возможностью их совместного нахождения в момент зарождения, роста и более позднего метаморфизма ведущего минерала (Бадалов, Поваренных, 1967 и др.). Изоморфные элементы-примеси весьма многочисленны, а по содержанию в минералах могут составлять от менее 0,00000X до 20—25% и более. Их нахождение в конкретных минералах объясняется изоморфным замещением в кристаллической структуре либо катионов, либо анионов. Наиболее характерные примеры изоморфизма в минералах — это кадмий в сфалерите, рений и селен в молибдените, молибден в шеелите, гафний в цирконе и др. В. И. Вернадский в 1909 г. представил 20 изоморфных рядов элементов, которые сохранили свою значимость до настоящего времени. Многие из изоморфных примесей имеют единственный источник их получения из минералов-концентраторов и носителей. Причины изоморфизма различны, но важнейшая — близость физических и химических свойств элементов с возможностью создания единых кристаллических структур.

Ранее считалось, что основным лимитирующим фактором изоморфизма являются размеры ионов или атомов замещающих элементов, которые, как правило, не должны превышать 15% от размеров ионов или атомов замещаемых элементов (Щербина, 1972). Однако фактически в разнообразных природных системах имеется немало исключений из этого правила, что привело К. А. Власова (1963) к выводу о том, что «Элементы (в форме катионов или анионов) изоморфны, если отношения их порядковых номеров и атомных весов близки к 1 или четным числам 2 и 4», т. е. «ионный радиус элемента для изоморфизма имеет ограниченное значение как для его проявления, так и для понимания».

Кристаллохимический фактор играет важную роль при образовании рудных концентраций в результате процессов преобразования самих вмещающих, потенциально рудоносных пород, в которых многие рудообразующие и редкие элементы находятся в изоморфном вхождении в главных породообразующих минералах, что отвечает изоморфным рядам В. И. Вернадского (1954). Значительная часть элементов-примесей не может сохраниться в минерале в первично-изоморфном вхождении от момента его образования до настоящего времени (сотни миллионов, иногда миллиарды лет) и присутствует в форме изо- и гоместруктурных примесей, являющихся нередко продуктом распада твердого, первично однородного раствора. Процесс распада соединения (полностью или частично) — следствие изменившихся условий, к которым приспосабливается система. По этой причине во многих случаях (в зависимости от детального исследования) при изучении минерала оказывается, что почти все обнаруженные в нем элементы-примеси фактически присутствуют в форме собственных ведущих минералов, представленных тончайшей вкрапленностью (иногда до сотых или менее долей микрона).

Таким образом, кристаллохимический фактор следует широко использовать для интерпретации многих минералогических и геохимических особенностей условий локализации конкретного оруденения в соответствующих по составу потенциально обогащенных вмещающих породах. Он имеет огромное значение при образовании определенных парагенезисов химических элементов, тяготеющих к породам, специализированным этими элементами (никель и кобальт в ультраосновных породах; золото в породах с органическим веществом и др.).

Геохимические факторы' определяют совместное нахождение пар элементов или их комплексов в связи с близостью их геохимических свойств в определенных физико-химических системах. Поэтому в каждой из природных систем будут возникать свои особенности в совместном нахождении и рудообразующих элементов, а также редких элементов-примесей. Это связано с тем, что в каждой системе у элементов в наибольшей степени проявляются те свойства, которые характерны для данной системы. Так, в литофильной системе золото проявляет свои литофильные свойства (в виде коллоидного состояния, т. е. гидроокисей), что приводит к его совместному нахождению со щелочами и кремнеземом с образованием кварцево-золоторудных метасоматитов и прожилково-жильных образований; в халькофильной системе золото тяготеет к халькофильным соединениям, в которых оно первоначально (что иногда сохраняется до настоящего времени) находилось в соединении с теллуrom, селеном, серой, сурьмой, висмутом и мышьяком. В каждой из таких природных систем возникают свои причины совместного нахождения различных элементов. Естественно, что к геохимическим парам элементов следует отно-

сить, в первую очередь, наиболее устойчивые из них в эндогенных условиях: сера — селен, сера — теллур, золото — серебро, молибден — рений, цинк — кадмий, железо — марганец, цирконий — гафний, барий — стронций, вольфрам — молибден и др. Однако в экзогенных условиях пары очень часто разделяются с образованием обособленных концентраций каждого из этих элементов. Характерно, что если в эндогенных условиях количественные соотношения этих элементов в геохимических парах близки к их кларковым отношениям для земной коры в целом, то в экзогенных концентрациях величины отношений этих же элементов, как правило, обратные. Из этого вытекает, что величина соотношения элементов в геохимических парах — своеобразный критерий возможных условий образования.

Так, если в эндогенных рудах молибден резко преобладает над рением (их соотношение колеблется от 10000 до 200—300, что отвечает содержанию рения в молибдените от 50—60 до 1500—2000 г/т), то в экзогенных месторождениях это соотношение близко к 1 и даже меньше (в Джезказгане их среднее содержание равно 1, а местами рений количественно преобладает над молибденом).

Изотопические факторы часто приводят к совместному нахождению элементов (и их отдельных изотопов) в связи с такими явлениями их превращений, как α -распад, β -переход, k -захват и другие, которые приводят к образованию изобар, изотонов и новых элементов или элементарных частиц. При благоприятных условиях иногда могут возникать моноизотопные концентрации отдельных элементов, имеющие и практическое значение.

К числу сильно радиоактивных относятся уран-238, уран-235, торий-232 и калий-40. Слабо активные десятки различных изотопов: кальция (48), рублидия (87), индия (113 и 115), самария (124), вольфрама (180), рения (187), висмута (209) и др.

Продукты распада урана-238 — радий, радон, свинец-206 и гелий; урана-235 — свинец-207 и гелий; тория-232 — свинец-208 и гелий. В результате этих процессов в земной коре образовалось около 98,5% свинца. За счет процессов β -перехода и K -захвата образуются изобары некоторых элементов: рений-187 — осмий-187, калий-40 — аргон-40, калий-40 — кальций-40, рубидий-87 — стронций-87, теллур-130 — ксенон-130 и др. (Сауков, 1964).

Все эти процессы за 5 млрд. лет изменили состав Земли, особенно по некоторым элементам и их изотопам: урана-238 уменьшилось в 2,4 раза, урана-235 — в 128, калия-40 — в 14, а тория-232 на 29%. Другие же элементы или их изотопы количественно возросли. Это свинец, гелий, аргон-40 (доля которого составляет от общего почти 99,6%), рений-187 и многие другие, что в целом изменило состав Земли на 0,005%. Некоторые изотопы при таких процессах образуют моноизотопные концентрации. Например, при содержании 1000 г/т рения в молибдените в нем за 300 млн. лет

образуется около 3,5 г/т осмия-187. Процессы спонтанных превращений элементов постоянно меняют состав пород и руд, в которых за геологические периоды истории Земли возникают локальные концентрации отдельных изотопов, что приводит к появлению новых парагенезисов элементов.

Каждый из указанных факторов может проявляться как самостоятельно или обособленно, так и в комплексе с другими.

В заключение следует вновь подчеркнуть, что проблема причинности совместного нахождения рудообразующих и редких элементов — одна из важнейших в геологии, так как позволяет на объективной генетической основе направлять поисково-оценочные и геологоразведочные работы, а также в оценке перспективности отдельных площадей на парагенные комплексы элементов, что имеет огромное теоретическое и практическое значение.

Несомненно также, что решение генетических вопросов невозможно без системного подхода к проблеме в целом (Хлобустов, 1976, 1977 и др.), так как в каждом конкретном случае изучаемый объект (элемент, минерал, рудная жила, рудопроявление, месторождение и т. д.) — следствие или часть возникшей природной системы независимо от ее масштабности.

К сожалению, во многих опубликованных работах решение проблемы источника вещества ограничено изучением только рудообразующих компонентов. Авторы считают, что этого достаточно для характеристики всей физико-химической системы. Подобный подход не может способствовать объективному решению проблемы в целом, так как рудообразующие компоненты настолько тесно связаны с компонентами пород, что обычно именно с ними образуют значительные концентрации. Наиболее характерна в этом отношении связь золота с кремнеземом, почти независимая от формы его нахождения — от свободного (опал, халцедон, кварц) до различных типов силикатов. По этой причине почти все известные концентрации золота тяготеют либо к силикатным породам, либо к продуктам их изменений — окварцованным породам и кварцитам, а также кварцевым жилам.

Несмотря на это в отдельных работах утверждается, что поведение рудообразующих элементов (в частности золота) в процессах, ведущих к их концентрации, почти не зависит от породообразующих компонентов (кремнезем, железо и др.), т. е. общеизвестная приуроченность концентраций золота к свободному кремнезему случайна, что противоречит химизму значительных по масштабам процессов, предшествующих образованию локальных концентраций золота (среднее содержание золота обычно составляет $0,000X$ — $0,00X\%$) и сопровождающих его.

Свинцово-цинковое оруденение по карбонатным породам (особенно магнезиальным) обычно сопровождается скарированием и серпентинизацией, тогда как в изверженных породах от среднего до кислого состава — хлоритизацией и серицитизацией. Такая тесная зависимость между составом вмещающих пород и концен-

трацией рудных компонентов во многих случаях трудно объяснить с позиций привноса извне рудообразующих компонентов именно в тот момент, когда в системе почти завершились метасоматические процессы с образованием зональной колонки минеральных парагенезисов.

В последние годы среди геологов, отстаивающих представление о привносе извне всех рудных компонентов, появляется все больше сторонников представлений, основанных на новейшем фактическом материале о местном характере главнейших рудо- и породообразующих компонентов — кремнезема, железа, магния, кальция, щелочей, глинозема, серы и др. Если для этой группы компонентов сравнительно легко и просто объясняется их концентрация из местного источника (или незначительного привноса из подстилающих пород), то для многих рудообразующих и редких элементов подобные расчеты без учета процессов, протекающих во всем объеме рудообразующей системы, нередко приводят к признанию их привноса извне. Однако подобные расчеты для рудных и редких элементов должны учитывать масштабность и химизм процессов, сопровождающих оруденение, так как именно для этих элементов характерен (в связи с их очень резко выраженной халькофильностью) почти полный вынос их из всего объема пород, подвергнувшегося метаморфизму.

В связи с тем, что вмещающие оруденение породы нередко потенциально рудоносны (до 10 и более раз выше кларка для земной коры) при расчетах баланса привноса — выноса компонентов следует учитывать и это обстоятельство. В процессах, предшествующих оруденению и сопровождающих его, геохимические свойства многих элементов не остаются постоянными, а постепенно изменяются, переходя в состояние равновесия в изменившейся системе. При этих превращениях некоторые элементы могут одновременно обладать различными геохимическими свойствами (благородным или нейтральным, литофильным, халькофильным и др.), что приводит к сложным парагенезисам минералов. В большинстве месторождений мира общее содержание полезных компонентов, ведущих и редких, обычно не превышает $0,1\text{--}3\%$ от рудных тел, а иногда составляет всего $0,0001\text{--}0,0001\%$ (для золота и части редких элементов). В последние годы в связи со значительным снижением кондиций на важнейшие рудообразующие элементы (для меди до $0,2\%$, для свинца и цинка в сумме до 2% и т. д.), все более становится очевидным, что при решении вопросов генезиса природных концентраций (в частном случае месторождений) решающим является установление источников не только рудообразующих, но и сопровождающих их породообразующих компонентов. Последние, слагающие нередко более 99% от общей массы рудных тел и зон, представлены обычно нерудными минералами околорудных метасоматитов и жильных образований. Для многих известных месторождений устанавливается определенная зависимость между составом вмещающих пород, процессами

их метасоматических изменений и комплексом рудных и редких элементов, образующих концентрации. Подобная связь между составами метасоматитов и оруденением может свидетельствовать о единстве источников всех компонентов, участвующих в становлении рудообразующей физико-химической системы.

Для решения вопроса об источниках всех компонентов при образовании концентраций части из них (халькофильных или сульфидных месторождений, литофильных для кислородной обстановки и т. д.) необходимо учитывать совокупность всех важнейших факторов — геологических, минералогических и геохимических. Только при этом условии вопрос об источнике вещества во многих случаях может быть решен однозначно. Следует учитывать также масштабность процессов изменений пород, которая нередко определяет общие перспективы возможного оруденения.

Среди общих факторов оценки перспективности возможного оруденения один из важнейших — выявление геохимических провинций, т. е. областей или регионов земной поверхности, в которых уже известны или вероятны повышенные концентрации элементов как в виде месторождений или рудопроявлений, так и в самих вмещающих породах различного состава, генезиса и возраста. По этой причине одна и та же область одновременно может быть геохимической провинцией на различные элементы или их естественно-парагенетические комплексы (в осадочных и эндогенных рудных формациях и т. д.), характеризующей как разновозрастное оруденение (независимо от геологического возраста пород или тектоно-магматических циклов), так и эпигенетическое (обычно эндогенное) или сингенетичное по отношению к вмещающим породам.

Возникновение каждой конкретной геохимической провинции — следствие благоприятных сочетаний различных факторов в пределах отдельных блоков земной коры или более узлокальных ее участков в периоды геохимических эпох, многие из которых являются специализированными на отдельные элементы или их естественно-парагенетические комплексы.

В результате многократных пространственных наложений продуктов различных по возрасту геохимических эпох одна и та же область или регион могут являться геохимическими провинциями на несколько разных (иногда однотипных) типов оруденения. В этом отношении наиболее характерны некоторые регионы Средней Азии, где есть концентрации золота, имеющие возраст вмещающих пород от докембрия, нижнего палеозоя, среднего карбона до отложений мезозоя (в частности, в мелу) и кайнозоя (россыпи от третичного возраста до современных). Образование разновозрастных концентраций отдельных элементов в пределах одной площади объясняется унаследованным характером специализации региона. Так, возникновение концентрации золота в породах среднекарбонного возраста (Жокпатас) — следствие разрушения

более древних месторождений этого региона типа Мурунтау. Наличие разнотипных концентраций различных химических элементов на одной площади может указывать на зональность их распределения как по вертикали, так и в горизонтальном направлении, либо за счет наложений разновозрастных образований.

Решение вопроса об источнике породо- и рудообразующих компонентов при образовании их концентраций в природных физико-химических системах требует разработки соответствующих критериев, которые мы на примере образования различных золоторудных месторождений от общих к частным рассматриваем ниже.

Геологические критерии источников вещества. 1. Приуроченность концентраций золота, как правило, к породам определенного состава и возраста. По составу эти породы, если они осадочного или метаморфогенного происхождения, весьма обогащенные или пересыщенные кремнеземом. Содержание последнего в породах составляет обычно 60—70% (в среднем 65% и более); кремнезем представлен как в форме силикатов и алюмосиликатов, так и в свободной (кварц, халцедон, опал и др.). Потенциально золотоносные породы часто представлены песчанистыми разностями, обогащенными органическим веществом. При процессах метаморфизма органика изменяется вплоть до графита. Наиболее важно то, что содержание золота в подобных породах чаще всего прямо зависит от содержания в них кремнезема и органики. Обогащение золотом отдельных ритмосвит и ритмопачек (мощностью в десятки, реже сотни метров), находящихся в пределах очень мощных толщ (до 10 и более км) осадочных пород, может объясняться естественной дифференциацией вещества в процессе осадконакопления (Попов, 1963).

2. В результате метаморфизма потенциально золотоносных пород в них, как правило, возникают кварцевые метасоматиты и тела линзоподобной формы (размеры от сантиметров до 1 км и более по простиранию и от миллиметров до 10 и более метров по мощности), которые по отношению к напластованию пород могут быть согласными, согласно-секущими и секущими. Протяженность кварцевых образований на глубину обычно ограничена мощностью свиты и пачки пород. Для некоторых регионов известно быстрое массовое выклинивание кварцевых жил на глубине всего 100—150 м от современной эрозионной поверхности. Многие из этих золотоносных жил или линзующихся тел на поверхности имели мощности (в местах раздувов) до 10—15 м и более. Особо следует отметить, что подобные кварцево-золоторудные образования чаще всего не выходят за пределы пород, в результате метаморфизма которых они возникли.

3. Морфология рудных тел и зон и их масштабность. Рудные тела и зоны обычно залегают согласно вмещающим породам. Однако нередко образуются секущие линзующиеся жилыподобные тела или метасоматиты. В некоторых случаях отдельные горизонты осадочных и метаморфических пород независимо от наличия

или отсутствия в них кварцевых образований, являются промышленными по содержанию золота и его спутников.

Масштабы подобного оруденения зависят не только от распространенности самих потенциально-рудноносных пород, но и от некоторых локальных особенностей их состава, определяемых фациальными условиями формирования осадочных формаций.

Например, в пределах некоторых регионов Средней Азии повышенные содержания золота располагаются только в тех участках рудоносных горизонтов, которые оказались в благоприятных геолого-структурных условиях и при значительных масштабах рудообразующей системы могли создать локальные концентрации отдельных элементов или их комплексов. Естественно, что при таких процессах в силикатных системах избыточным компонентом обычно оказывается свободный кремнезем, который и создает значительные скопления, обычно являющиеся носителем, а иногда и концентратором, золота.

Минералогические критерии источников вещества. 1. Приуроченность золота к кварцу и сульфидам в породах. Характерно, что во вмещающих породах, подвергшихся слабой степени метаморфизма, золото находится в тех же минералах, что и в рудных телах (пирит, арсенопирит, кварц, халцедон, опал и др.). Нередко переход от рудных тел к породам постепенный; граница между ними определяется кондицией на золото, снижение которой приводит к резкому изменению морфологии рудных тел.

2. Сравнительно равномерное распределение минералов-носителей и концентраторов золота в породах и рудах. В отдельных случаях пирит и арсенопирит находятся в тонкополосчатой породе, где каждая полоска представлена одним рудным минералом.

Геохимические критерии источников вещества. 1. Отношение золота к серебру в рудах, образованных при активном участии вмещающих пород, обычно составляет от 2—3 до 5—10, тогда как в собственно эндогенных месторождениях оно, как правило, обратное. Подобное отношение характерно для первично осадочных, но метаморфизованных месторождений.

2. Пробность золота высокая (от 850 до 950). В связи с очень низким содержанием сульфидных минералов в этих месторождениях пробность золота определяется и величина отношения золота к серебру в рудах. Известно, что золото в россыпях (от наиболее древних до современных) более высокопробное, чем в эндогенных месторождениях.

3. Комплекс элементов, сопровождающих золото в таких месторождениях, характерен для условий их совместного осаждения с органикой в песчано-глинистых породах (мышьяк, железо, сера и др.).

4. Тяготение золота к свободному кремнезему, который в щелочной среде высвобождается из вмещающих силикатных пород. Среднее содержание золота в кварце всей рудообразующей системы обычно составляет сотые или десятые доли грамма на

тонну, тогда как в отдельных локальных участках оно достигает промышленных содержаний. Последние являются продуктами кристаллизации наиболее поздних порций рудообразующего раствора.

5. Повышенные содержания золота в метакристаллах рудных минералов, возникших в различных породах в результате их метаморфизма. В самих кристаллах содержание золота уменьшается от центра к периферии (Гаврилов, 1971), что объясняется резко выраженной халькофильностью золота в момент их зарождения. Совместно с золотом в сульфидах концентрируется большой комплекс халькофильных в этих условиях химических элементов.

6. Форма нахождения золота в неизменных осадочных породах во многих случаях свидетельствует о его синхронности с породами. Золото в них находится: а) в форме самородного рассыпного различных размеров (от дисперсной до самородков); б) в связи с органическим веществом — от металлоорганических соединений в неизменных породах до приуроченности его к продуктам метаморфизма органического вещества. Связь между золотом и органикой в породах в количественном отношении не всегда прямая. Обычно чем больше органического вещества в породах, тем сравнительно меньше в них золота, которое концентрируется, как правило, в тех горизонтах или свитах, обогащенных органикой пород, которые располагаются в мощных толщах пород, относительно обедненных органическим веществом; в) тяготение золота к породам определенного состава, генезиса и возраста — песчанкам, конгломератам, породам, обогащенным свободным кремнеземом и органическим веществом, глинистым породам. В Средней Азии известны подобные концентрации золота в осадочных породах от докембрийских до современных.

Таким образом, главнейшими критериями участия вмещающих, потенциально рудоносных пород в образовании концентраций золота являются следующие: а) стратифицированный характер оруденения, приуроченного к определенным ритмосвитам, пачкам и горизонтам; б) тяготение в пределах свит к алевролитопесчанистым породам, обогащенным органикой и кремнеземом; в) сравнительно простой комплекс химических элементов, сопровождающих золото (мышьяк, вольфрам); г) парагенезис минералов, в котором преобладают различные формы свободного кремнезема (кварц, халцедон, опал) при низком содержании рудных минералов.

Приведенные критерии редко сохраняются в первоначальном виде, так как с момента их возникновения до настоящего времени руды и вмещающие их породы претерпели многократный метаморфизм. Несмотря на это общие черты их нахождения в конкретной геологической обстановке и характерные минералого-геохимические особенности в той или иной мере сохраняются, что позволяет учитывать их при решении вопроса об источнике важнейших компонентов и генезисе природных концентраций золота.

Глава III. НАУЧНЫЕ ПРИНЦИПЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

В. И. Вернадский писал (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. По этой причине элементы, близкие по химическим свойствам, нередко образуют обособленные концентрации (натрий и калий, йод и хлор и др.) и, наоборот, элементы, не имеющие черт сходства в природных условиях, образуют совместные (медь и молибден, золото и вольфрам и др.).

Однако в официальных справочниках по геохимии принято считать, что «Поскольку геохимические и химические свойства элементов отчетливо выражаются в таблице Д. И. Менделеева, таблица явилась основой для большинства предложенных классификаций элементов» (Войткевич и др., 1977). Очевидно, что 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 по геохимическим свойствам только в одну группу или класс. Поэтому возникла необходимость определения для каждого элемента только одного геохимического свойства в качестве важнейшего, тогда как все остальные его свойства в данной классификации как правило больше не учитываются. Выбор этого важнейшего геохимического свойства опирался на различные принципы и критерии и поэтому один и тот же химический элемент в разных геохимических классификациях оказывался в разных классах и группах. Кроме этого, в существующих геохимических классификациях не оговаривается, для каких конкретных природных условий характерно именно это важнейшее геохимическое свой-

ство: для условий концентрации или рассеяния вещества. Последнее имеет огромное значение, так как один и тот же химический элемент нередко резко отличается по своим геохимическим свойствам в зависимости от того, в каком состоянии он находится или может находиться в рассеянии или концентрации. Как пример приведем некоторые из наиболее известных геохимических классификаций, в основе которых лежит систематизация фактов или следствий по геохимическим свойствам элементов.

Классификация В. М. Гольдшмидта (1924) основана на распределении химических элементов по оболочкам Земли, возникшим, по его представлениям, в связи с дифференциацией элементов по схеме выплавки металлов из руд (гравитационная). По этой классификации все элементы делились им на 4 большие группы — атмофильную, литофильную, халькофильную и сидерофильную. Кроме этих основных групп он приводил еще одну, второстепенную группу биофильных элементов, которая, однако, в последующих классификациях почти не отражена. Каждый элемент оказывался в одной из четырех выделенных геохимических групп. Исключением из этого правила явилось 8 элементов из биофильной группы, которые ранее уже были распределены в эти 4 группы, так как их участие в биосфере оказалось необычным. Золото по этой классификации вошло только в класс халькофильных элементов, а к биофильным отнесены углерод, водород, кислород, азот, фосфор, сера, хлор и йод. Исключением из общего правила явились железо (сидерофильное и халькофильное), фосфор (сидерофильный и литофильный) и некоторые другие элементы.

Геохимическая классификация В. И. Вернадского (1954) основана на присутствии или отсутствии в истории данного химического элемента химических и радиохимических процессов; характере этих процессов — обратимости или необратимости; присутствию или отсутствию в истории химических элементов в земной коре их химических соединений или молекул, состоящих из нескольких атомов.

По этим признакам В. И. Вернадский выделил 6 групп элементов:

- I благородные газы (5 элементов),
- II благородные металлы (7),
- III циклические элементы (44),
- IV рассеянные элементы (11),
- V элементы сильно радиоактивные (7),
- VI элементы редких земель (15).

Каждый элемент здесь встречается один раз, хотя они выделены нередко только по одному признаку. Но если учитывать и другие признаки, то любой элемент мог бы оказаться и в других группах. Отметим также, что выделенные группы не отражают геохимических свойств большинства химических элементов. Так, золото оказалось только в группе благородных металлов, хотя ранее В. М. Гольдшмидт относил его к халькофильным.

В понятие циклические В. И. Вернадский вкладывал активное участие элементов в круговороте в связи с состоянием динамического равновесия элементов в биосфере, т. е. только малую часть полного цикла элемента в условиях Земли в целом.

Классификация А. Е. Ферсмана (1933 г.) основана на развернутой таблице Д. И. Менделеева, в которой вы-

Таблица 5

Сравнение геохимических характеристик элементов

| Номер элемента | Элемент | По Гольдшмидту (1924) | По Грину (1959) | По Шоу (1960) | По Реслеру, Ланге (1965) |
|----------------|----------|-----------------------|-----------------|---------------|--------------------------|
| 1 | водород | А Б л | Б л | Б А л | А Б л |
| 6 | углерод | С А Б л | Б л | Б А С л | С А Б л |
| 7 | азот | А Б | А | Б А | А Б |
| 8 | кислород | Л А Б | Б л | Б А Л | Л А Б |
| 15 | фосфор | С Б л | С | С Б л х | С л б |
| 16 | сера | Х Б | Х | Х Б л | Х Б л |
| 23 | ванадий | Л | Б л | Л х б | Л с (х б) |
| 25 | марганец | Л Б | Б л | Л Б х | Л х б |
| 26 | железо | С Х л б | С | С Х б л | С Х б л |
| 27 | кобальт | С х л | С | С Х б л | С (х) л |
| 29 | медь | Х б | Х | Х б | Х с б |
| 30 | цинк | Х б | Х | Х б л | Х л |
| 33 | мышьяк | Х л с | Х | Х с л б | Х с л |
| 42 | молибден | С х | С | С б х | С х |
| 46 | палладий | С х | С | С х | С х |
| 47 | серебро | Х | Х | Х (б) | Х |
| 50 | олово | С х л | С | С х л (б) | С х л |
| 51 | сурьма | Х | Х | Х (л) | Х |
| 74 | вольфрам | Л с | Л | Л с (б) | Л с |
| 79 | золото | С | С | С х (б) | С х |
| 80 | ртуть | Х а | Х | Х (б) | Х а |
| 82 | свинец | С Х с л | Х | Х с л (б) | Х с л |
| 83 | висмут | Х | Х | Х (л) | Х |

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

деляется три поля элементов, характерных для изверженных пород различного состава и сульфидных месторождений. Выделены следующие классы: 1) элементы сульфидных месторождений (18), 2) элементы кислых магм (46), 3) элементы средних магм (13), 4) элементы ультраосновных магм (14).

Эта классификация основана не на всем разнообразии геохимических свойств элементов, а на их приуроченности или некоторому тяготению к изверженным породам определенного состава.

Классификация элементов по их геохимическим свойствам Е. Садечки-Кардоша (1952) в значительной степени является попыткой детализировать классификацию В. М. Гольдшмидта. Так, класс халькофильных элементов

подразделен на два подкласса — сульфохалькофильных и оксихалькофильных, а класс литофильных — на три — собственно литофильных, пегматофильных и седиментофильных. В этой классификации так же как у В. М. Гольдшмидта, каждый элемент входит только в один класс или подкласс. Положение многих элементов в том или ином классе оказалось не наиболее характерным для него, особенно если учитывать их концентрации.

Особо следует остановиться на геохимических классификациях Д. Грина (1959), В. Х. Шоу (1960) и Х. Реслера и Х. Ланге (1965). Они основаны на классификации В. М. Гольдшмидта, но в них появляются признаки некоторого разнообразия геохимических свойств отдельных элементов. Они выделяют 5 классов по свойствам элементов — атмофильные, литофильные, халькофильные, сидерофильные и биофильные.

Приведем эти классификации на примере лишь некоторых, наиболее типичных в этом отношении элементов.

В табл. 5 приведены в основном только те элементы, у которых по разным авторам одновременно отмечается по два и более геохимических свойства. У всех других элементов приводится, как правило, только по одному геохимическому свойству.

Таким образом, в этих классификациях авторы впервые в принципе отошли от таблицы Д. И. Менделеева и поэтому отразили у отдельных элементов наличие и других геохимических свойств, выраженных в значительной степени (большими знаками символов свойств). К сожалению, эти авторы не пошли дальше, а ограничили лишь небольшой группой элементов с различными свойствами. Однако даже для таких элементов, как золото, олово, палладий, молибден и другие отмечаются 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 после 10, то с малой. В результате этого для каждого химического элемента приводится геохимическая характеристика в виде формулы. Например, у золота — $B_{36}X_{45}M_{62}L_{74}$, что означает, что у него нет ни одного главного свойства, так как во всех сферах оно находится в порядке распространенности от 36 до 74.

В 1973 г. 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, также в виде исключения для отдельных элементов приводятся по 2, реже по 3 геохимических свойства.

Геохимическая классификация А. И. Перельмана (1979) очень близка к классификациям А. Н. Заварицкого и других, построенных 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 выделяется 9 групп элементов: 1) типичные катионогенные элементы (12), 2) типичные анионогенные (12), 3) литофильные с постоянной валентностью (9), 4) литофильные и сидерофильные с переменной валентностью (9), 5) элементы группы железа (5), 6) платина и платиноиды (6), 7) халькофильные металлы (9), 8) халькофильные неметаллы (4), 9) инертные газы (6).

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

Геохимическая классификация элементов была предложена и автором монографии в 1972—1973 гг. В отличие от всех предыдущих геохимических классификаций элементов, 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. сначала необходимо систематизировать факторы причинности (системы), а затем уже на их основе следствия (свойства). Это вытекает и из очевидного факта, что из более 1000 новых минеральных видов, открытых за последние 20—25 лет лишь отдельные научно предсказаны (экспериментально и др.). Почти все эти 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 особыми свойствами, возникшими в результате сочетаний в единую кристаллическую структуру элементов, которые ранее считались «чуждыми» или «антагонистическими».

Любая классификация химических элементов по их геохимическим свойствам (Гольдшмидт, 1924; Вернадский, 1934; Войткевич и др., 1970; Бадалов, 1972 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 новым фактическим данным. В идеальном случае научная классификация, в отличие от обычной систематизации известных факторов, базируясь на новейшей фактологии, ставит цель прогнозировать или предсказывать новые явления, процессы, закономерности и законы.

Известно, что ни одна из существующих в геологических науках классификаций не отвечает этим требованиям (Шарапов, 1977), так как в лучшем случае является лишь обобщением из-

вестных автору материалов, степень полноты и достоверности которых ограниченная. Отсутствие элементов предсказания в существующих классификациях приводит к тому, что все новое в геологии (от свойств химических элементов, их соединений — минералов до образования различных типов природных концентраций) в значительной мере случайно.

Из рассмотренных существующих геохимических классификаций элементов и новейших фактических данных вытекает, что почти любой химический элемент в принципе обладает любыми геохимическими свойствами, присущими материи. Однако каждое из геохимических свойств может проявиться только в конкретной физико-химической системе. Из этого следует, что ни одно из геохимических свойств вообще не может считаться главным или главнейшим, так как не сам элемент определяет необходимость проявления того или иного свойства, а природная система создает необходимые условия для возникновения соответствующего соединения, отвечающего постоянно 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 его соответствующих соединений.

Из изложенного вытекает естественный вывод, что если физико-химические системы располагают возможностями проявления всех геохимических свойств элементов, следовательно, 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. Природные физико-химические системы по своим масштабам могут быть весьма различными — от глобальных (литосфера, биосфера, гидросфера, атмосфера и др.) до узлокальных в пределах рудных полей и месторождений. Любая природная физико-химическая система обладает одновременно и окислительными и восстановительными свойствами, однако степень их различна.

Из большого разнообразия геохимических свойств элементов наиболее распространены в природных условиях сидерофильные, литофильные, халькофильные, биофильные, нейтральные, галенофильные, гидрофильные и атмосферные. 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 своих

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.

Особо следует оговорить, что природные системы с конкретными свойствами не идентичны геосферам Земли. Так, в литосфере существуют различные физико-химические условия, в каждом из которых элементы обладают соответствующими геохимическими свойствами.

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 возникновения и существования в земных условиях — от центральных частей (siderофильные свойства) к поверхности Земли (литофильные, биофильные, халькофильные и др.) и атмосфере.

Сидерофильные физико-химические системы. Критерии проявления сидерофильного свойства — сродство к углероду, мышьяку и фосфору, элементам семейства железа. Конкретные природные условия для системы — резкий недостаток кислорода и серы, наличие металлической фазы (железное ядро Земли, метеориты, резко повышенные концентрации железа в породах, минералах, рудах и др.). Сидерофильное свойство элементов характерно в основном для твердого состояния вещества, хотя не исключается возможность проявления 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 (осадочные, метаморфогенные и изверженные породы, природные концентрации, синхронные с вмещающими породами и наложенные на них осадочные, осадочно-метаморфогенные и эндогенные). По различным авторам (Вернадский, 1934; Войткевич и др., 1977 и др.), сидерофильным свойством обладают почти все известные химические элементы, однако степень проявления сидерофильного свойства различна и зависит от контрастности параметров системы по отношению к вмещающей среде.

Литофильные физико-химические системы — с резким избытком кислорода и недостатком сульфидной серы (селена и теллура), имеют резко повышенную щелочность, приводящую к окислительной обстановке.

Основной критерий проявления литофильного свойства — сродство к 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 степени активности кислорода в конкретной системе (от его содержания, форм нахождения, отсутствия других анионов, обладающих противоположными свойствами и др.).

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

Халькофильные физико-химические системы — с резким избытком сульфидной серы и ее аналогов (селен, теллур) и недостатком кислорода. Критерии проявления халькофильного свойства — сродство к 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. Этим свойством обладают почти все известные элементы и их изотопы, которые могут находиться как в состоянии рассеяния, так и создавать значительные, а нередко и уникальные концентрации. Часть этих элементов только благодаря резко выраженной халькофильности создает свои наиболее значительные природные концентрации (свинец, цинк, медь, молибден, серебро, висмут, ртуть, сурьма и др.). К числу халькофильных относятся (Щербина, 1972, и др.) около 20 элементов, однако степень их халькофильности весьма различная. Халькофильные, по В. М. Гольдшмидту (1924), такие, как олово, галлий, германий и др., которые в большей степени обладают литофильными свойствами. По аналогии с другими физико-химическими системами халькофильная только располагает соот-

ветствующими свойствами у многих элементов, но это еще не означает, что эти элементы вообще обладают только халькофильными свойствами. Не случайно поэтому в геохимических группах элементов В. И. Вернадского (1934) отсутствуют такие свойства, как литофильные, халькофильные и др.

Биофильные физико-химические системы — с избытком органического вещества, обычно при наличии серы и сравнительно малых количествах свободного кислорода.

Критерии проявления биофильного свойства — сродство к 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 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, находятся как в рассеянии (особенно в осадочных породах, водах рек, морей, океанов и подземных водах), так и нередко образуют весьма значительные концентрации (в основном, собственно осадочно-диагенетического и осадочно-метаморфогенного генезиса). Ранее некоторые исследователи элементы этой группы относили либо к биофильным (Гольдшмидт, 1924), либо к циклическим (Вернадский, 1934).

Роль органического вещества в процессах как миграции, так и концентрации многих элементов впервые детально рассмотрена В. И. Вернадским (1965). Однако следует отметить, что до настоящего времени в геологических науках (особенно в геохимии и минералогии) эта огромная роль органического вещества до конца не раскрыта, что нередко приводит к недооценке биофильного свойства в качестве 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 претерпевала изменения 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. Последнее обусловлено тем, что 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 золото, серебро, свинец, цинк, медь, молибден, рений, уран, селен, ртуть, мышьяк, вольфрам, висмут, ванадий и др.).

По биохимической классификации (Левинсон, 1976) все элементы разделены на 5 групп по их отношению к жизнедеятельности растений.

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, йод, 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 стимулирует рост растений, тогда как важнейшие элементы, входящие в макро- и микропитание растений, при их избытке влияют отрицательно. 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 относятся 44 элемента: среди них и такие «очень ядовитые», как бериллий, ртуть, медь, олово и др. Важно отметить, что любой химический элемент в той или иной степени участвует в жизни растений и животных, т. е. в биосфере.

Нейтральные физико-химические системы — с резким недостатком сульфидной серы, а также кислорода. Для некоторых элементов это свойство проявляется при избытке кислорода (золото, элементы платиновой группы и др.).

В последние годы детальное изучение самородных элементов в природных системах стало одним из ведущих направлений минералогии.

Системы с нейтральными свойствами элементов отличаются от других систем тем, что в них, как правило, отсутствуют 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 разной степени распространены как в рассеянии, так и в концентрации. В настоящее время нейтральная форма известна более чем для 50 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 не выделяется. В. И. Вернадский (1910) выделил группы благородных металлов (6 элементов платиновой группы и золото) и газов (5 элементов из 6, кроме радона). Только для этих элементов предполагалось наличие самородной формы в качестве одного из главнейших геохимических свойств. Способность большинства элементов находиться в самородном состоянии — такое же естественное свойство, как халькофильность, литофильность и др.

Нейтральное свойство многих элементов является переходным от положительного заряда его ионов в качестве катионов к отрицательному (в анионной форме). Это особенно характерно для серы, селена, частично золота, мышьяка и др. При переходе же элементов из одних форм нахождения в другие, часто противоположные по характеру, нередко участвуют органические вещества (бактерии), или продукты их метаморфизма (водород, азот и др.). Устойчивость элементов с нейтральными свойствами определяется соответствующими благоприятными условиями, изменение которых приводит к возникновению различных соединений (литофильные, халькофильные и др.). В данной системе в основном преобладают восстановительные условия, хотя для нее иногда не менее характерна окислительная обстановка. Нейтральная или самородная форма нахождения многих элементов проявляется в особо благоприятных или экстремальных условиях — траппы, кимберлиты, лампроиты и др., а также поверхность Луны, метеориты и т. д.

Галогенофильные физико-химические системы — с избытком хлора, брома, йода, а также фтора и недостатком кислорода, сульфидной серы и органического вещества.

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

Галогенофильность и соответствующая ей природная система выделяется по аналогии с халькофильностью (сродство к сере, селену, теллуру), литофильностью (сродство к кислороду) и другими свойствами, присущими большинству химических элементов.

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 к 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 и благородные газы — соединения ксенона и криптона с хлором и фтором, а также и кислородом). Галогениды широко распространены как в эндогенных, так и экзогенных условиях (месторождения флюорита, криолита, различных солей в соленосных формациях и др.).

Гидрофильные физико-химические системы, способствующие растворению химических элементов (переход в жидкую фазу из твердого, газообразного, коллоидного 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. Последняя зависит от многих факторов, из которых главнейшим следует считать: а) степень измельчения (размеры частиц вещества), которая обуславливает прямую зависимость растворимости вещества; при достижении определенных размеров частиц (обычно менее микрона) растворимость вещества увеличивается все в большей степени при уменьшении этих размеров; б) температура системы также резко отражается на растворимости элементов и их соединений; в) наличие в системе компонентов, способствующих переводу вещества в растворенное 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 могут пронизывать все горные породы, в которых общее количество воды (в пределах земной коры) соизмеримо с океанами и морями. Вода как главнейший растворитель всего неорганического и как основа жизни на планете является важнейшим геохимическим фактором перераспределения вещества почти во всех сферах Земли (исключение составляют только наиболее глубинные части Земли и верхние части атмосферы). При перераспределении компонентов в зависимости от конкрет-

ных физико-химических систем как эндогенного, так и экзогенного генезиса в одних случаях — могут происходить концентрации элементов, в других — рассеяние. Фактически почти все процессы, возникающие в земных условиях, протекают с участием воды. В. И. Вернадский (1967) выделял более 450 генетических типов природных минеральных вод.

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 сфере (образование газов в породах и т. д.), а также в жидкой среде (природный газ нефтяных месторождений и др.). Для атмофильных соединений характерны как резко окислительные, так и восстановительные условия. Все известные химические элементы и их соединения обладают способностью улетучиваться, но в различной степени. Степень летучести элементов зависит как от самого элемента (в элементарных формах — атомарных или ионизированных), так и от его различных соединений. Если многие металлы (золото и др.) при обычных условиях обладают очень слабой летучестью, то в соединениях, особенно с органикой, серой, селеном, теллуrom, мышьяком, сурьмой и другими элементами, их летучесть 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 элементов не отнесен. Следует полагать, что для отнесения элемента к тому или иному 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 их свойствам можно выделить: нейтральные — N_2 , O_2 , Ar, Ne, 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 не учитывалась. В связи с этим оставались неясными особенности поведения многих элементов в условиях как высоких температур, так и при наличии компонентов, способствующих их улетучиванию. Последнее относится

также и к методам взятия и обработки проб с элементами, находящимися с необычными по легучести свойствами, а также и аналитическим методам их количественного определения в пробах.

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 жидким, твердым, коллоидным, органическим и другими состояниями вещества, что способствует круговороту многих элементов при участии газовой фазы. Особый интерес представляют газовой-жидкие включения в минералах и минеральных образованиях.

Возникновение того или иного геохимического свойства у элементов нередко обусловлено либо восстановительными, либо окислительными, а иногда одновременно и окислительными, и восстановительными условиями, выраженными в резкой степени (образование синхронных сульфат-сульфидных, окисно-сульфидных и других парагенезисов минералов, а для элементов — нахождение их в разных валентностях и др.).

В связи с этим химический элемент может располагать одним и тем же свойством в различных физико-химических системах. Например, 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). В то же время 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 различных геохимических свойств как у одного элемента, так одновременно у многих из них.

Рассмотренные физико-химические природные системы в зависимости от масштабности и химизма процессов, предшествующих образованию локальных концентраций химических элементов и сопровождающих его, могут в разных своих частях располагать различными, но взаимодополняющими геохимическими свойствами элементов. Таким образом, разнообразие свойств элементов в одной и той же системе нередко определяется локальным распределением в ней компонентов (в основном, анионов), обуславливающих проявление тех или иных свойств. Это особенно характерно для нейтрального свойства.

В связи с разнообразием геохимических свойств у каждого элемента интерпретация любой выявленной аномалии (геофизической, геохимической и др.) невозможна без детального изучения его свойств, так как нередко в первичных ореолах рассеяния и, как правило, во вторичных элементах представлены в иных формах нахождения, чем в рудных зонах или концентрациях. Изменение 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 количественных отношениях при метаморфизме, резко их изменяют. 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 почти не сохраняется в зоне окисления, тогда как некоторые элементы могут создавать там повышенные концентрации (резко превышающие над первичными рудами). По этой причине выделение большей контрастности элементов с помощью суммирования (аддитивные) или умножения (мультипликативные) и деление 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 либо рассеянию, либо концентрации. Усиление степени проявления того или иного свойства элемента может привести к созданию резко повышенных концентраций. Например, в отдельных локальных участках при отложении органического вещества возникают уникальные концентрации золота (до 2—3 кг/т). Свойства чаще всего изменяются 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 и возможность накопления необычных галогенидов серебра в эндогенных условиях и др.

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

Для выявления единства физико-химических систем необходимо использование в совокупности комплекса критериев, важнейшими из которых являются (Бадалов, 1979): а) пространство, б) время, в) изменение масштабов оруденения от ранних этапов к более поздним; г) изменение количественных соотношений компонентов в рудах, д) совместное нахождение определенного комплекса элементов, е) синхронность метасоматоза и оруденения, ж) отсутствие признаков абсолютной разновременности минеральных парагенезисов, з) активная роль вмещающих и подсти-

Геохимическая классификация элементов по важнейшим природным системам

| Элемент | Сидерофильная | Литофильная | Халькофильная | Биофильная | Нейтральная | Галогенофильная | Гидрофильная | Атмосферная |
|-------------------|---------------|-------------|---------------|------------|-------------|-----------------|--------------|-------------|
| Водород | ++P | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK |
| Литий | +PK | +++KP | +PK | +++PK | +P | +++PK | +++PK | +PK |
| Натрий | +PK | +++KP | +PK | +++PK | +PK | +++PK | +++PK | +PK |
| Калий | +PK | +++KP | +PK | +++KP | +PK | +++KP | +PK | +PK |
| Рубидий | +P | +++KP | +PK | +PK | +PK | +++PK | +PK | +PK |
| Цезий | ++P | +++KP | +PK | +PK | +PK | +++PK | +PK | +PK |
| Медь | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK | +PK | +PK | +++PK | +PK |
| Серебро | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK | +PK |
| Золото | +++PK | +PK | +++PK | +++PK | +++PK | +PK | +++PK | +PK |
| Бериллий | +PK | +++PK | +++PK | +PK | +PK | +PK | +PK | +PK |
| Магний | +++PK | +++PK | +PK | +PK | +PK | +++PK | +PK | +PK |
| Кальций | +++PK | +++PK | +PK | +++PK | +PK | +++PK | +++PK | +PK |
| Стронций | +P | +++PK | +PK | +PK | +PK | +PK | +PK | +PK |
| Барий | +P | +++PK | +PK | +PK | +P | +++PK | +++PK | +PK |
| Радий | +PK | +++PK | +PK | +PK | +PK | +PK | +++PK | +PK |
| Цинк | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK | +PK | +PK | +++PK | +PK |
| Кадмий | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK | +PK | +++PK | +PK |
| Ртуть | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK | +PK | +++PK | +++PK |
| Скандий | +++P | +++PK | +PK | +PK | +PK | +PK | +PK | +PK |
| Иттрий | +++PK | +++PK | +PK | +PK | +PK | +++PK | +++PK | +PK |
| Редкие земли (TR) | +++PK | +++PK | +PK | +PK | +PK | +PK | +PK | +PK |
| Бор | +PK | +++PK | +PK | +++PK | +PK | +PK | +++PK | +PK |
| Алюминий | +++PK | +++PK | +PK | +++PK | +++PK | +PK | +PK | +PK |
| Галлий | +++PK | +++PK | +++PK | +PK | +PK | +PK | +PK | +PK |
| Индий | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK | +PK | +++PK | +PK |
| Таллий | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK | +PK | +PK | +PK |
| Титан | +++PK | +++PK | +++PK | +PK | +PK | +PK | +++PK | +PK |
| Цирконий | +++PK | +++PK | +PK | +PK | +PK | +PK | +PK | +PK |
| Гафний | +++PK | +++PK | +PK | +PK | +PK | +PK | +PK | +PK |

| Элемент | Сидерофильная | Литофильная | Халькофильная | Биофильная | Нейтральная | Галогенофильная | Гидрофильная | Атмофильная |
|----------|---------------|-------------|---------------|------------|-------------|-----------------|--------------|-------------|
| Углерод | +++PK | +++PK | ++PK | ++PK | +++PK | ++PK | +++PK | +++PK |
| Кремний | +++PK | +++PK | +PK | +++PK | +PK | +PK | ++PK | +PK |
| Германий | +++PK | +++PK | ++PK | +++PK | +PK | +PK | ++PK | ++PK |
| Олово | +++PK | +++PK | +++PK | ++PK | +PK | +PK | +PK | +PK |
| Свинец | ++PK | +++PK | +++PK | +++PK | ++PK | ++PK | ++PK | ++PK |
| Ванадий | +++PK | ++PK | ++PK | ++PK | +PK | +PK | ++PK | +PK |
| Ниобий | ++PK | +++PK | +PK | +PK | +PK | +PK | +PK | +PK |
| Тантал | ++PK | +++PK | +PK | +PK | +PK | +PK | +PK | +PK |
| Азот | +P | ++PK | +P | +++PK | +++PK | +PK | ++PK | +++PK |
| Фосфор | +++PK | +++PK | +PK | +++PK | +PK | +PK | +PK | +PK |
| Мышьяк | +++PK | +++PK | ++PK | +++PK | ++PK | +PK | +PK | ++PK |
| Сурьма | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK | ++PK | +++PK | +PK |
| Висмут | +++PK | +++PK | ++PK | ++PK | ++PK | ++PK | ++PK | ++PK |
| Хром | +++PK | +++PK | +PK | +PK | +PK | +PK | +PK | +PK |
| Молибден | +++PK | +++PK | +++PK | ++PK | +PK | +PK | ++PK | ++PK |
| Вольфрам | +++PK | +++PK | ++PK | ++PK | +P | ++PK | ++PK | +PK |
| Кислород | +++PK | +++PK | ++PK | +++PK | +++PK | +PK | +++PK | +++PK |
| Сера | +++PK | +++PK | ++PK | +++PK | +++PK | ++PK | +++PK | +++PK |
| Селен | ++PK | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK | +PK | ++PK | ++PK |
| Теллур | ++PK | +++PK | +++PK | ++PK | ++PK | +PK | ++PK | ++PK |
| Марганец | +++PK | +++PK | ++PK | ++PK | ++PK | +PK | +++PK | +PK |
| Рений | +++PK | ++PK | +++PK | ++PK | +PK | +PK | +++PK | +PK |
| Водород | ++PK | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK |
| Фтор | ++P | +++PK | +PK | ++PK | ++PK | +++PK | +++PK | ++PK |
| Хлор | +++PK | +++PK | +PK | +++PK | ++PK | +++PK | +++PK | +PK |
| Бром | ++P | ++PK | +P | +++PK | +PK | +++PK | +++PK | +PK |
| Иод | ++P | +++PK | +PK | +++PK | +PK | +++PK | ++PK | ++PK |
| Железо | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK | +++PK | ++PK | +++PK | +++PK |
| Кобальт | +++PK | ++PK | +++PK | +PK | +PK | +PK | +PK | +PK |
| Никель | +++PK | ++PK | +++PK | +PK | +PK | +PK | +PK | +PK |
| Рутений | +++PK | ++PK | +++PK | +PK | +++PK | +PK | +PK | +PK |
| Родий | +++PK | ++PK | +++PK | +PK | +++PK | +PK | +PK | +PK |

Продолжение таблицы 6

| Элемент | Сидерофильная | Литофильная | Халькофильная | Биофильная | Нейтральная | Галогенофильная | Гидрофильная | Атмофильная |
|----------|---------------|-------------|---------------|------------|-------------|-----------------|--------------|-------------|
| Палладий | +++PK | ++PK | +++PK | +PK | +++PK | +PK | +PK | +PK |
| Осмий | +++PK | ++PK | ++PK | +PK | +++PK | +PK | +PK | +PK |
| Иридий | +++PK | ++PK | ++PK | +PK | +++PK | +PK | +PK | +PK |
| Платина | +++PK | ++PK | ++PK | +PK | +++PK | +PK | +PK | +PK |
| Гелий | +P | +P | +P | +P | +++PK | +P | +P | +++PK |
| Неон | +P | +P | +P | +P | ++PK | +P | +P | +++PK |
| Аргон | +P | +P | +P | +P | +++PK | +P | +P | +++PK |
| Криптон | +P | +P | +P | +P | ++PK | +P | +P | +++PK |
| Ксенон | +P | +P | +P | +P | ++PK | +P | +P | +++PK |
| Радон | +P | +P | +P | +P | +++PK | +P | +P | +++PK |

Примечание: P — рассеяние; K — концентрация; +++ — широко распространенное свойство; ++ — распространенное; + — слабо выраженное.

лающих пород в рудообразовании, и) баланс породо- и рудообразующих компонентов, участвующих в процессах концентрации.

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

Ниже приводится геохимическая классификация элементов по природным физико-химическим системам, которые и располагают соответствующими геохимическими свойствами (табл. 6).

В общей для всех элементов таблице элемент не подразделяется по степени его свойств в связи с нахождением в состоянии рассеяния или концентрации.

Элементы в таблице расположены по периодической системе Д. И. Менделеева, но не по увеличению их атомных весов (по порядковым номерам), а по вертикальным рядам. Именно по вертикали отмечается наибольшее сходство элементов по химическим свойствам. Хотя это сходство наблюдается и по геохимическим свойствам элементов, однако имеется много случаев, когда химически родственные элементы в природных условиях ведут себя по-разному. Это касается, главным образом, отдельных геохимических свойств, степень проявления которых различна. Так, галогено- и литофильность у серебра выражены значительно интенсивнее, чем у золота. Не менее резкая разница свойств у кадмия по сравнению с цинком и ртутью.

Следует отметить, что многие геохимические свойства у большинства элементов специально не изучались и поэтому часть из них со знаком +РК еще не выявлена, но исходя из теоретических соображений они должны проявиться, но в необычных условиях. Например, в табл. 5, составленной автором еще в 1969 г., для алюминия показана возможность его нахождения в самородном (нейтральном) состоянии, что подтверждено его открытием сразу в трех районах СССР — Сибири, Урале и Средней Азии (Олейников и др., 1978; Новгородова, 1979; Алехина и др., 1976).

Подобных примеров предсказания неизвестных ранее геохимических свойств 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 служат предсказания обнаружения селенида и сульфида золота, селенида молибдена, сульфида рения, хотя не менее вероятно нахождение селенида рения и т. д.

Глава IV. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛАВНЕЙШИХ ПОРОДО- И РУДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Рассматривать геохимическую историю любого химического элемента следует с появления его протоизотопа в наиболее ранние стадии возникновения твердой фазы на Земле. Возможно, что центральные части нашей планеты — свидетели и хранители самых ранних геохимических свойств у сидерофильных элементов. Со временем закономерно появляются и все остальные геосферы с характерными для них физико-химическими свойствами, в каждой из которых элементы приобретают те геохимические свойства, которые присущи этим системам. Таким образом, земной цикл каждого элемента начинается с его изначальной сидерофильности и завершается в условиях Земли рассеянием в атмосферу и космическое пространство. Полный цикл поведения элементов рассмотреть не представляется возможным и поэтому приводятся их особенности от глубинных частей Земли к ее атмосфере. Этот естественный порядок рассмотрения геохимических свойств элементов учитывает все физические состояния вещества (твердое, жидкое, газообразное, плазменное и др.), постоянное взаимодействие которых и обуславливает разнообразие геохимических свойств элементов.

В каждой из геосфер, отвечающей по своим физико-химическим параметрам определенной по геохимическим свойствам природной системе (для литосферы их может быть несколько), важнейшим физическим состоянием вещества является одно, реже два или три. Так, для сидерофильной системы — 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 атмофильной — газообразное, плазменное (жидкое и твердое).

Таким образом, систематическое рассмотрение геохимических свойств каждого элемента может не только воспроизвести уже

известные особенности их поведения в различных природных системах, но и научно обосновать возможности установления новых, неизвестных ранее форм их нахождения.

Нам представляется, что именно возможность предсказания новых свойств у элементов или степени их проявления и есть главнейшее преимущество настоящей классификации, которая уточняется в связи с появлением новых фактических данных.

ЭЛЕМЕНТЫ, ТЯГОТЕЮЩИЕ В КОНЦЕНТРАЦИЯХ К СУЛЬФАТНО-КАРБОНАТНЫМ ПОРОДАМ

Разделение всех породо- и рудообразующих элементов по условиям образования их концентраций на две наиболее контрастные по вмещающим породам группы — сульфатно-карбонатным и силикатным вполне естественно, так как именно эти генетические типы вмещающих пород наиболее интересны. Это разделение относительное, потому что все элементы, но в разных количествах, имеются в породах любого состава, хотя концентрации образуют в определенных. В данной работе геохимия отдельных элементов рассматривается исходя из представлений о системном подходе, основой которого служит сама природная (в частном случае рудообразующая) система, участвующая в различных преобразованиях, вследствие чего возникают локальные концентрации отдельных элементов или их естественных парагенезисов.

Подробное рассмотрение геохимии каждого, особенно рудообразующего элемента с учетом его участия в конкретных природных системах приводит к особой, иногда решающей роли состава вмещающих пород в образовании рудных концентраций. Не случайно, что месторождения многих рудообразующих и редких элементов в различных регионах мира тяготеют к вмещающим породам определенного состава, а иногда возраста и происхождения. В связи с этим все различные вмещающие оруденение породы с резкой контрастностью можно разделить на две большие группы: 1) породы сульфатно-карбонатного состава — известняки, доломиты, мергели, гипсы, ангидриты, различные соли (в основном хлориды), органическое вещество и др. и 2) породы силикатного состава, которые можно подразделить на изверженные (интрузивные и вулканогенные), осадочные (глинистые и другие) и осадочно-метаморфические. Основой этих пород является наличие кремнезема в различных формах нахождения (от ортосиликатного до свободного). В данной работе геохимия главнейших рудных и редких элементов приводится на фоне породообразующих компонентов вмещающих пород, так как раздельное рассмотрение геохимии рудных элементов не способствует решению проблемы причинности нахождения данного оруденения в конкретной вмещающей среде.

В связи с этим для каждого выделенного типа пород рассматриваются геохимические свойства только тех элементов (как породо-, так и рудообразующих), которые наиболее характерны для них. Так, для сульфатно-карбонатных пород рассматриваются только кислород и сера, кальций и магний, железо и марганец, углерод и хлор, свинец и цинк, кадмий и германий, а для пород силикатного состава — кремний — алюминий, натрий — калий, фосфор — фтор, золото — серебро, медь — молибден, рений — осмий.

Попарное рассмотрение геохимических свойств элементов необходимо для сравнения, т. е. выяснения как сходства в их поведении, так и различий, особенно в проявлении степени геохимических свойств.

В этом случае более наглядно проявляется роль геологических факторов в различных процессах рассеяния и особенно концентрации вещества. Необходимо также учесть в каждом конкретном случае масштабности тех или иных систем и процессов, в пределах которых протекали физико-химические преобразования пород.

Кислород и сера

Кислород и сера — важнейшие анионы-осадители практически всех металлов в земной коре, за исключением золота, серебра и элементов платиновой группы, которые помимо соединений с серой и ее аналогами образуют промышленные концентрации и в самородном состоянии. Эти два элемента (и их аналоги селен и теллур) занимают особое положение в земных условиях, так как только для них отношение земной плотности (отношение весового кларка к его объему в земной коре) к ионной (отношение атомного веса элемента к объему его иона) составляет для кислорода 0,509, а для серы — 0,55, что и является для них определяющим, т. к. у них занимаемый объем вдвое больше, чем весовое количество. Это означает, что только кислород и сера (сульфидная, которой около 70% от общей серы) в земных условиях располагают своими эффективными объемами (для кислорода это более 92% от общего объема пород земной коры, а для серы — 0,06%, представленных в этом объеме сульфидными соединениями. Все же остальные элементы в земной коре находятся в промежутках между атомами кислорода и серы (Бадалов, 1982).

Фактически в земной коре многие элементы образуют свои промышленные концентрации либо с кислородом, либо с серой.

Для серы (и ее аналогов) наиболее характерны ее соединения с такими элементами, как свинец, цинк, медь, молибден, серебро, золото, кадмий, рений, железо и др. Для кислорода особое значение имеют соединения с торием, ураном, железом, марганцем, хромом, оловом и др. Кислород и сера во многих природных системах являются антагонистами, т. е. наличие в избытке одного элемента отражается на возможности нахождения другого. По

этой причине существуют и обособленные физико-химические системы либо с кислородом (литофильные), либо с сульфидной серой (халькофильные системы).

Следует отметить весьма важную геохимическую особенность кислорода: в связи с его ролью в земных процессах — все элементы, находящиеся совместно с ним в единых кристаллических структурах, столь тесно связаны с кислородом, что величины их отношений земной плотности к ионной почти одинаковые и совпадают с этой же величиной для кислорода (все они имеют значения D_i/d_i , равное от 0,309 до 0,320). Это касается элементов, совместно образующих полевые шпаты изверженных пород — кремния, алюминия, калия и натрия, которые вместе с кислородом составляют около 90% от веса земной коры (а по объему это равно почти 97%). Следует учесть, что полевые шпаты в земной коре — главнейшая группа минералов и по весу составляют не менее 70% (рис. 3).

Ниже приведены данные по распределению кислорода, серы и некоторых других элементов в земной коре.

| <i>Элемент</i> | <i>Весовое количество, %</i> | <i>Объемное количество, %</i> | <i>Земная плотность D_i</i> | <i>Ионная плотность d_i</i> | <i>Отношение D_i/d_i</i> | <i>Поверхность луны</i> |
|----------------|------------------------------|-------------------------------|--|--|---------------------------------------|-------------------------|
| S^{2-} | 0,033 | 0,060 | 0,55 | 1,28 | 0,430 | |
| O^{2-} | 47,00 | 92,247 | 0,509 | 1,66 | 0,307 | 41,22 |
| Si^{4+} | 29,50 | 0,838 | 35,20 | 114,45 | 0,317 | 19,13 |
| Al^{3+} | 8,05 | 0,716 | 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 |
| Cl^{1-} | 0,017 | 0,037 | 0,46 | 1,43 | 0,321 | |

Кроме кислорода и серы с величиной земной плотности, равной соответственно 0,509 и 0,55, аналогичное поведение только у хлора с величиной 0,46. Таким образом, важнейшие анионы-осадители почти всех известных элементов — это кислород, сера и хлор.

Не менее характерна величина отношения земной плотности к ионной.

Из полученных отношений D_i/d_i можно сделать следующие выводы (рис. 4).

1. Величины ионной и земной плотности для каждого элемента тесно взаимосвязаны. Для пяти важнейших элементов земной коры (O, Si, Al, Na и K) величина отношения D_i/d_i составляет от 0,290 до 0,322. Для кислорода она равна 0,307. Эти 5 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 является резко преобладающее количество кислорода в земной коре. Фактически земная кора представлена кристаллическими структурами с плотнейшей упаковкой O^{2-} .

Небольшое отличие D_i/d_i у алюминия (0,290) объясняется тем, что часть алюминия находится не в четверной координации, а в шестерной. Если учитывать только тот алюминий, что нахо-

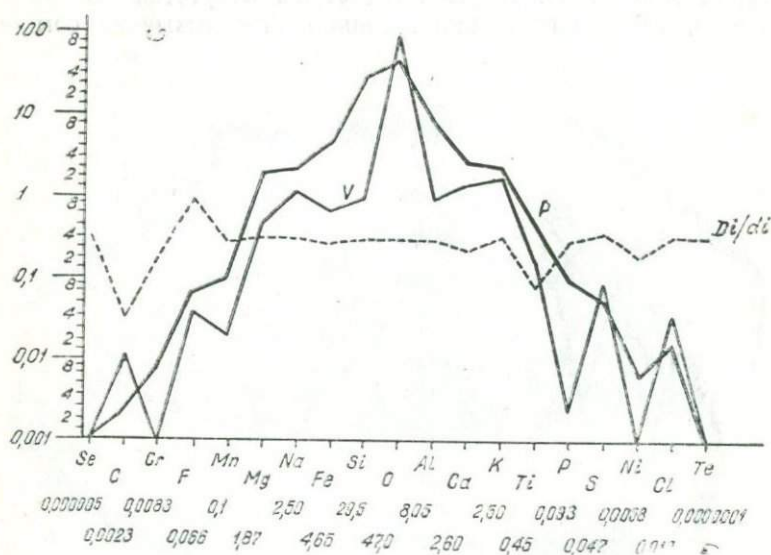


Рис. 3. Главнейшие элементы земной коры (распространение по массе—P, по объему—V и отношение плотностей—земной к ионной— D_i/d_i).

дится в четверной координации в полевых шпатах, то величина отношения плотностей приблизится к кислороду и кремнию.

2. Избыток кислорода в земной коре по сравнению с породами поверхности Луны привел к тому, что 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 явилось причиной образования орто- и метасиликатов.

3. Устанавливается зависимость между величиной отношения D_i к d_i для важнейших элементов земной коры и их количественным содержанием в породах Луны. Элементы, у которых величина отношения 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 , больше, 0,320, в земной коре находятся в избытке, а на поверхности Луны еще не обнаружены.

4. Из элементов и компонентов, не обнаруженных на Луне к 1970 г., в то время 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 Fe^{3+} естественно, тогда как наличие только Ti^{4+} вызывает сомнение.



Рис. 4. Тонкополосчатое чередование свободного кремнезема с редкой вкрапленностью пирита и полос с мелкими кристаллами пирита и блеклой руды.

М-ние Кочбулак. Нат. вел.

Ожидалось, что на Луне значительная часть титана находится в трехвалентной форме (Ti^{3+}), что позже подтвердилось. Об этом свидетельствовало наличие только самородного железа и Fe^{2+} при отсутствии Fe^{3+} . В условиях приповерхностных частей Луны возможно нахождение S^{2-} , которая при избытке закисного железа должна быть представлена пирротинном.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о наличии объективных причин существующего распределения в земной коре наиболее распространенных химических элементов. Важнейшая из них — геохимическая роль кислорода, который как в весовом, так и в объемном отношении резко преобладает. Этой закономерности в большей степени подчинены элементы, наиболее близкие к кислороду в кристаллических структурах земной

средством каждого рассматриваемого химического элемента к кислороду, количество которого в земной коре равно 47%. В условиях литосферы роль кислорода в геохимии всех остальных элементов, особенно в условиях образования их промышленных концентраций, столь велика, что фактически им определяется как сама направленность того или иного процесса, так и возможность образования устойчивых кислородных соединений.

Халькофильное свойство у кислорода выражено слабее, чем все остальные свойства, однако в связи с тем, что в природных системах сосуществуют окислительные и восстановительные условия, возникают локальные участки, а иногда и крупные месторождения, в которых синхронно образуются сульфат-сульфидные парагенезисы минералов (ангидрит—пирит, барит—галенит—киноварь и др.). В них при наличии в системе избытка кислорода образуются сульфиды или соединения, в которых металлы находятся в низших валентностях. Во многих минералах в единой кристаллической структуре находятся одновременно кислород и сульфидная сера (гельвин и др.).

Для проявления литофильного свойства необходимо наличие свободного кислорода в активной форме, т. е. ионизированного атома O^{2-} , а не O_2 , т. е. нейтральной молекулы.

Возникновение активных форм кислорода в земных условиях возможно при различных процессах: 1) образовании и распаде озона O_3 на O_2 и O^{2-} , что характерно для атмосферных условий; 2) преобразовании различных окисных и перекисных соединений до закисных и самородного состояния металлов, что происходит в условиях метаморфизма пород; 3) восстановлении сульфатов и их аналогов в условиях биосферы (часто с участием микроорганизмов); 4) фотосинтезе в растительной клетке за счет усвоения CO_2 и выделения O^{2-} ; 5) переходе минералов, содержащих в себе гидроксильную молекулу (ОН), в минералы, содержащие воду (H_2O), и др.

При этом могут происходить следующие процессы:

а) в кислой среде: $2(OH) \rightarrow H_2O + O^{2-} + 2l^-$, т. е. из двух молекул гидроксила возникает вода, активный ион кислорода как окислитель и свободные электроны как восстановители;

б) в щелочной среде: $2(OH) \rightarrow 2H^{+}O_2 + 2l^-$, т. е. образуются ионы водорода и свободные электроны как восстановители, а молекула O_2 лишь в слабой степени является окислителем. Следует полагать, что данный механизм образования активной формы свободного кислорода — один из важнейших и наиболее ранних в истории развития Земли, так как подобный кислород образуется при процессах магматизма. Возможно, что O^{2-} , образованное при подобном механизме, являлось изначальным на Земле и послужило основой для возникновения атмосферы и биосферы.

Литофильное свойство у кислорода по сравнению с другими элементами зонально изменяется от центра земли к ее ат-

мосфере — от связи с железом, затем выше с магнием и кальцием, а в верхней части, в земной коре, — в основном с кремнием в виде $[\text{SiO}_4]^{4-}$, составляющих кремнекислородный каркас всей земной коры. Для кислорода в земной коре в его распределении известна вертикальная зональность — его количество увеличивается снизу вверх, тогда как для серы характерна обратная, особенно в интервалах рудообразующих систем.

Биофильное свойство для кислорода — также одно из важнейших, так как он составляет около 70% по массе живого вещества и совместно с углеродом, водородом, азотом, фосфором, серой, хлором и йодом входит в группу биофильных элементов (по Гольдшмидту, 1924). Участвуя в возникновении и развитии жизни на Земле, кислород способствовал концентрации многих химических элементов в живом веществе, что нередко приводило и приводит к образованию уникальных по масштабам и запасам месторождений золота, серебра, меди, молибдена, свинца, цинка, железа и других элементов в породах, обогащенных органическим веществом. Особенно велика роль кислорода в жизни животного мира, использующего кислород из атмосферы или из воды (растворенный в воде кислород). Для этого необходимы такие элементы, как железо, ванадий, медь и др. с переменной валентностью, которые, насыщаясь кислородом, с переходом в высшую валентность отдают часть кислорода живой клетке, а сами принимают более низкую валентность.

Нейтральное свойство у кислорода особенно резко выражено в газовом состоянии, где он представлен такими формами как O_3 , O_2 , O^{2-} . Наиболее устойчива из них нейтральная молекула O_2 .

Галогенофильное свойство выражено слабее, однако имеется много соединений, в которых находятся галогениды и кислород. Кроме того, кислород совместно с хлором и йодом, а также бромом участвует в создании жизни.

Гидрофильное свойство кислорода выражается в том, что сама вода, определяющая способность к растворимости всех природных образований, состоит более, чем на 85% из кислорода. При растворении различных пород, минералов и минеральных образований происходит реакция с возникновением новых соединений с участием кислорода в различных формах нахождения — от истинных растворов до коллоидных частиц.

Атмофильное свойство — одно из наиболее характерных для кислорода, так как в атмосфере он по массе составляет более 23%, а по распространенности находится на втором месте после азота, которого около 75%. Несмотря на это, во многих существующих геохимических классификациях элементов кислород относится только к литофильному классу, так как в литосфере 99,99% кислорода (от общего его количества), т. е. на долю атмосферы остается около 0,01% (Щербина, 1972). Однако эта, казалось бы очень малая величина — одна из важнейших на

Земле и именно это количество кислорода определило все те процессы, которые в конечном счете создали современный облик Земли в отличие от Луны, на которой нет атмосферы.

Сера. Из четырех стабильных изотопов серы с массовыми числами 32, 33, 34 и 36 с их распространенностью 95,0; 0,76%; 4,22 и 0,014% протонизотопом является S_{33} .

Сера — второй по геохимической значимости после кислорода анион, который во многих, особенно эндогенных, процессах определяет поведение и возможности образования концентрации многих важнейших рудообразующих и редких элементов. Из общего количества серы в земной коре, равном 0,047% (или 470 г/т), около 30% представлено в виде различных сульфатов (около 150 г/т), а 70 — это сера в сульфидных соединениях, из которых на долю пирита приходится более 90%. Именно эта форма нахождения серы и создает уникальные месторождения многих металлов, представленных в форме сульфидных соединений. Сама возможность образования того или иного сульфидного соединения и особенно его устойчивость зависят в каждой из природных рудообразующих систем от концентрации в ней сульфидной серы. В связи с тем, что источником серы для образований подобных месторождений очень часто являются подстилающие и вмещающие оруденение сульфатоносные породы, концентрация серы в таких системах (как правило сульфат-сульфидных) снизу вверх постепенно уменьшается. По этой причине в возникающих сульфат-сульфидных парагенезисах минералов содержания серы очень близки, а по вертикали сменяются снизу вверх от наиболее богатой серой пары ангидрит—пирит (содержание серы в них более 50%) до завершающих процесс пар барит—галенит или барит — киноварь, в которых содержание серы составляет около 13% (Бадалов, 1968). Подобная зональность по вертикали распределения металлов в условиях образования их сульфат-сульфидных месторождений, характерная для очень многих рудных регионов мира, противоречит законам обычной гравитации, так как фактически возникает зональность, обратная ей, т. е. чем легче химические элементы, тем в более глубоких частях систем они создают свои устойчивые минеральные соединения (железо, кальций и др.) и наоборот, наиболее тяжелые элементы концентрируются, чаще всего, в самых верхних частях месторождений (свинец, ртуть, барий и др.). Таким образом, причинность возникновения той или иной зональности в распределении элементов в рудообразующих системах зависит, главным образом, от концентрации кислорода и серы.

Данная особенность в поведении серы характерна для многих месторождений Карамазара, но особенно наглядно проявилась на медно-молибденовых месторождениях Алмалыкского рудного региона. Образование таких сульфат-сульфидных месторождений лимитирует наличие металлов, так как в сульфатной системе в условиях восстановления сульфатной серы до сульфидной (за

счет органического углерода, водорода и др.) общая сера находится в резком избытке, а количество сульфидной, необходимой для соединения с металлами, мало (примерно от 1:100 до 1:1000 части от общей серы), но его всегда достаточно для образования сернистых соединений. Так, в карбонатных породах девонского возраста (живет, фран и фамен) в Тянь-Шане существовали (и частично сохранились до настоящего времени) отдельные горизонты или пласты гипса — ангидрита общей мощностью до 200 м. При дегидратации гипса более 21% воды из него (около 50% по объему) вовлекалось в эндогенный процесс вместе с частью растворившихся сульфатов. В участках, где сульфаты сохранились *in situ*, в настоящее время фиксируются ангидриты мощностью до 100 м. Общее количество сульфатной серы, вовлеченной в эндогенное рудообразование, только для Карамазара составляет многие десятки кубических километров. Это выразилось в различных процессах метасоматической сульфатизации пород (ангидритизация, алунитизация, баритизация и др.), а также образовании прожилково-жильных тел, состоящих из сульфатов (ангидрит, барит, таумасит), а в пределах месторождений и сульфат-сульфидного оруденения (Бадалов, Виноградов, 1967). Наиболее интенсивно проявлена ангидритизация различных пород (как изверженных, так и осадочных), которая с глубиной местами становится более характерной. Это относится к Алмалыкскому рудному району, где на глубоких горизонтах медно-молибденового оруденения ангидрит становится единственным жильным минералом. Не менее важную роль играют осадочные сульфаты в образовании алунитизированных пород по андезито-дацитовым порфирирам в пределах всего Карамазара (от Гушсаея на востоке до Шаугаз- и Ургазсаея на западе), где они измеряются многими кубическими километрами. Характерно, что над зоной алунитизации на месторождении Гушсай находится хорошо выраженная мощная зона ангидритизации. К сожалению, в этом районе Карамазара пробуренные скважины не достигли первично-осадочных сульфатно-карбонатных пород девонского возраста. В последние годы при изучении золоторудных месторождений и рудопроявлений этого района все чаще отмечают, особенно на больших глубинах, прожилки и жилы с ангидритом и рудными минералами, что является одним из признаков участия осадочных сульфатов не только в образовании метасоматитов, но и в золоторудном процессе. Очевидно, существует прямая связь всех этих процессов, включая рудообразование, с осадочными сульфатами девонского возраста, так как масштабы сульфат-сульфидных процессов в Карамазаре столь огромны, что единственным реальным источником для их образования несомненно могли служить сульфатно-карбонатные породы. Для серы, так же как и для большинства химических элементов в природных системах характерны все геохимические свойства.

Сидерофильное свойство для серы очень характерно и поэтому среднее ее содержание в метеоритах равно 2,67%, что почти в 60 раз превышает ее кларк в земной коре.

Литофильное свойство представлено в виде кислородных соединений, из которых наиболее устойчивы в верхних частях земной коры сульфаты. В виде сульфатов сера образует соединения, устойчивые по вертикали (снизу вверх) при уменьшении в них концентрации сульфатного аниона, т. е. от ангидрита на глубине через алуниты до барита, характерного для поверхностных частей. В виде кислородных соединений сера существует в твердом, жидком и газообразном состоянии, из которых наиболее активны последние два.

Халькофильное свойство для серы изначальное (особенно для сульфидной серы) и само это свойство и особенно его степень у всех элементов определяется по их отношению к сере, селену и теллуру. Следует при этом учесть, что теллур в 50 раз более халькофилен, чем сера (Бадалов, 1971). Это означает, что многие рудообразующие металлы при наличии в системе серы, селена и теллура в первую очередь создадут теллуриды, затем селениды и, наконец, сульфиды. Это при условии равной геохимической значимости серы, селена и теллура в природной системе, что практически встречается сравнительно редко. В общем же при резком преобладании серы над селеном, и особенно теллуrom естественно (что вытекает и из закона действующих масс в системах), что сначала образуются сульфиды, в которых очень незначительная часть серы замещается селеном и теллуrom. В исключительных случаях, особенно в золоторудных, серебряных и золото-серебряных месторождениях в их верхних частях при условии дефицита серы образуются различные селениды (особенно в золото-серебряных рудах) и теллуриды (характерно в большей степени для золоторудных месторождений). Местами в подобных рудах образуются даже небольшие скопления самородного теллура. Халькофильная сера участвует в природных процессах в твердом, жидком и газообразном состояниях, которые взаимосвязаны.

Халькофильной серы, т. е. S^{2-} в земной коре 0,033% (330 г/т), из которых не более 15—20 г/т приходится в среднем на сульфиды меди, свинца, цинка, молибдена, серебра, мышьяка, сурьмы, ртути, олова, никеля, кобальта и других элементов, а основная масса — на сульфиды железа (пирротин, пирит, марказит, мельниковит и др.), как рассеянные в качестве аксессуарных в различных породах, так и составляющие значительную часть многих сульфидных месторождений, особенно колчеданных и медно-порфирировых. В этих типах руд, а иногда и в собственно полиметаллических (скарновых и прожилково-жилных) пирит резко преобладает в рудах и по этой причине часто является носителем, а иногда и концентратором большинства ценнейших элементов-примесей.

Биофильное свойство у серы также выражено интенсивно, так как сера входит в число собственно биофильных элементов (их 8), без которых жизнь не может существовать, хотя по содержанию ее в живых организмах это составляет всего 0,1—0,65%. Такое количество серы, оказавшееся затем в метаморфизованном органическом веществе пород (за счет метаморфизма масса органического вещества уменьшается во много раз), преобразуется из соединений с органическим веществом в более устойчивые в изменившихся условиях сернистые соединения. В зависимости от наличия в органическом веществе различных химических элементов возникают пирит, пирротин, иногда арсениопирит и другие сульфидные минералы. При потенциальной золотоносности таких пород возникающие в них сульфиды служат концентраторами и носителями почти всего золота в рудах.

Нейтральное свойство серы также весьма характерно как для эндогенных, так и для экзогенных условий. Самородная сера образуется различными путями: 1) при вулканических процессах (при извержении и фуморальной деятельности); 2) при окислении сероводорода из природного газа из газовых и нефтяных месторождений, где сера — индикатор нефтяных и газовых месторождений (по принципу «где много нефти, там мало серы и наоборот», по А. С. Уклонскому, 1982); при биологическом (бактериальном) восстановлении сульфатной серы до самородной; 4) при сгорании каустобиолитов из газовой фазы (сублимация); 5) при окислении сульфидов в зоне окисления месторождений (в отдельных локальных участках); 6) за счет восстановления из органического вещества в самой породе, где скапливается чистая сера и др. Запасы самородной серы в ее месторождениях составляют многие десятки и сотни миллионов тонн. В последние годы все в больших количествах серу получают из природного газа; она в отличие от серы из сульфидов, имеет особую чистоту (также и самородная сера).

Галогенофильное свойство у серы выражено слабее, чем все предыдущие. Однако почти все соленосные отложения содержат в себе огромные количества сульфатной серы, отлагавшейся из тех же бассейнов.

Гидрофильное свойство у серы выражается в том, что она из всех своих форм нахождения через растворение переходит в жидкую фазу (реки, моря и океаны), в которой содержится в земной коре в среднем в количестве 0,088%, т. е. почти вдвое больше, чем в твердом состоянии. Из растворенной формы сера затем осаждается в зависимости от конкретных условий либо в виде сульфатов, либо сразу в форме сульфидных соединений (Черное море). В зонах окисления сульфидных месторождений сера в минералах находится в различных формах (от легко растворимых до наиболее устойчивых), но нередко уходит за пределы месторождений. Для многих металлов в месторождениях в зоне окисления более устойчивыми оказываются не сульфаты, а их

карбонаты (для свинца, цинка и меди соответственно церуссит, смитсонит и малахит). В некоторых случаях в результате окисления и растворения сульфидов образуются «железные шляпы», которые сопровождаются гипсовыми или баритовыми выпучками.

Атмосферная сера широко представлена в различных природных процессах, связанных как с вулканической деятельностью, так и со сгоранием каустобиолитов (подземные пожары на угольных, торфяных и сланцевых месторождениях) и массивных колчеданных руд (как в естественном залегании, так и в отвалах пирита). В результате техногенных процессов ежегодно в атмосферу улетают десятки миллионов тонн серы.

Магний и кальций

Рассматриваемые элементы по распространенности в земной коре — одни из главнейших. Их кларки составляют: для кальция — 2,60%, а для магния — 1,87%. Одна из их интереснейших особенностей это то, что очень часто, находясь в природных условиях в единых кристаллических структурах минералов (доломит, пироксены, амфиболы и др.), они редко и обычно в незначительных количествах могут изоморфно замещать друг друга.

Магний и кальций имеют наибольшую геохимическую значимость в сульфатно-карбонатных породах, широко распространенных во многих рудных регионах мира. В этих породах они представлены в основном в карбонатной форме (кальцит, доломит и др.), а также в форме сульфатов (гипс, ангидрит и др.) и хлоридных солей.

По содержанию в изверженных породах они подразделяются на кислые разности и собственно кальциево-магнезиальные наиболее основные и ультраосновные. Эти элементы активно участвуют почти во всех процессах, предшествующих образованию эндогенных и экзогенных концентраций различных парагенных комплексов химических элементов и сопровождающих его.

Высокое содержание этих элементов в различных изверженных (основного состава) и осадочных (карбонатных) породах приводит к тому, что нередко новообразованные кальций- и магнийсодержащие минералы резко преобладают, особенно в метасоматитах, а рудные элементы и их минералы часто составляют от общей массы 0,00X—0,0X, реже до 1%. Геохимическая роль магния и кальция вмещающих пород столь велика, что они определяют соответствующую специализацию на возможное орудование. Магний входит в IX ряд изоморфных рядов В. И. Вернадского (1909), который определяет возможности его совместного нахождения с марганцем, железом, цинком, кадмием, медью, никелем, кобальтом и некоторыми другими элементами. Не случайно, что большинство месторождений этих элементов тяготеет к магнезиальным породам. Так, для магнезиальных изверженных пород основного и ультраосновного состава характерны главным

образом медно-никелевые месторождения, а к магнезиальным по карбонатным породам тяготеет свинцово-цинковое оруденение. Это связано с первичным вхождением рудообразующих элементов в магнезиальные минералы с последующим их высвобождением (при процессах их преобразований) и образованием рудных концентраций. При температурном изменении доломитовых пород ее магнезиальная часть разлагается значительно раньше, чем кальциевая. Это приводит к тому, что из $MgCO_3$ сначала образуется периклаз MgO (который при гидратации позже переходит в форстерит (ортосиликат), с увеличением содержания кремнезема образуются орто- и метасиликаты (гранаты, пироксены, амфиболы, серпентин и др.). Весь этот процесс сопровождается синхронной свинцово-цинковой минерализацией. При этом нет признаков абсолютной разновозрастности оруденения и метасоматитов, т. е. весь процесс протекал в единой магнезиальной системе, следствием чего и явились соответствующие локальные концентрации рудных элементов, характерных для подобных вмещающих пород.

Магний и кальций обладают геохимическими свойствами, присущими всем химическим элементам, но, как и другие элементы, только в конкретных физико-химических системах.

Ниже приводим геохимические свойства магния и кальция в природных системах.

| Элемент | Сидерофильная | Литофильная | Халькофильная | Биофильная | Нейтральная | Галогенофильная | Гидрофильная | Атмофильная |
|----------|---------------|-------------|---------------|------------|-------------|-----------------|--------------|-------------|
| Магний | +++РК | +++РК | +РК | +++РК | +Р | +++РК | +++РК | +Р |
| Кальций | ++РК | +++РК | +РК | +++РК | +Р | +++РК | +++РК | +Р |
| Железо | +++РК | +++РК | +++РК | +++РК | +++РК | ++РК | +++РК | ++РК |
| Марганец | +++РК | +++РК | ++РК | ++РК | +РК | ++РК | +++РК | +РК |

Как видно, степень проявления геохимических свойств у этих элементов различная, что зависит от самих элементов. Наиболее характерны для всех элементов — литофильность, биофильность, гидрофильность, а также сидерофильность (кроме кальция).

Кроме группы элементов, находящихся совместно с кислородом (кремний, натрий, калий и алюминий), у которых отношение $D_i/d_i = 0,290—0,321$, имеется и другая группа, в которой ведущим является магний, а закисное железо и марганец и фосфор тяготеют к нему, особенно в условиях их концентраций. В этой группе элементов, у которых D_i/d_i колеблется в небольших пределах — $0,260—0,269$, наиболее интересно наличие фосфора, что не вытекает из обычного изоморфизма. В последние годы эта закономерность подтверждается в поисках месторождений фосфора в изверженных породах в связи с их основными магнезиальными разностями. Выявленная общая закономерность в какой-то мере объясняет причины совместного нахождения и этой группы

элементов. Приводим распределение некоторых химических элементов в породах земной коры.

| Элемент | Весовое количество, % | Объемное количество, % | Земная плотность, вес/объем d_1 | Ионная плотность, d_2 | D_1/d_2 | Поверхность Луны |
|-----------|-----------------------|------------------------|-----------------------------------|-------------------------|-----------|------------------|
| Mg^{2+} | 1,87 | 0,485 | 3,85 | 14,40 | 0,268 | 4,70 |
| Fe^{2+} | 3,00 | 0,430 | 6,98 | 26,04 | 0,268 | 14,0 |
| 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 |

Магний. Представлен тремя стабильными изотопами — 24, 25 и 26, распространенность которых соответственно составляет (%): 78,70; 10,13 и 11,17. Протоизотопом является изотоп Mg_{25} . Кларк магния — 1,87%, что складывается из его распределения: в изверженных породах — от ультраосновных — 25,9, основных — 4,6, средних — 2,18 до кислых — 0,56; в осадочных — 1,34%. Содержание магния в породах — один из важнейших признаков определения его основности. Кратко рассмотрим главнейшие геохимические свойства магния.

Сидерофильное свойство выражено в его тяготении к элементам семейства железа; в среднем в метеоритах магния 12,3%.

Литофильность проявляется очень широко. Основная масса его минералов — кислородные соединения: окислы, гидрослюды, силикаты, карбонаты, сульфаты и др. Среди важнейших — группы шиннели, оливина, талька, антигорита, пироксена, амфибола, биотита, флогопита и др. Из них используются доломит, магнетит, брусит, асбест, тальк и др. В специальных работах по магнезиальным метасоматитам геохимия магния почти не рассматривается, что не позволяет выяснить многие особенности процессов изменения магнезиальных пород (силикатных и карбонатных) с образованием локальных концентраций рудных элементов (Шабьнин, 1974). Характерно, что именно доломит, как карбонат сложного состава, содержащий в себе кроме главных элементов комплекс элементов-примесей — наименее устойчивое соединение. Магний в процессе разложения магнезиальных минералов — более литофильный элемент, чем кальций, который сохраняется при этом либо на месте, либо с переотложением, но вновь в форме кальцита, наложенного на ранее возникшие магнезиальные скарны. Впечатление о наложении кальциевого метасоматоза на магниевый связано именно с отстающим переотложением кальциевых минералов на более ранние и устойчивые магнезиальные.

Таким образом, особая геохимическая роль магния в процессах, приводящих к преимущественному образованию сульфидного

оруденения в магнезиальных скарнах, но не в собственно известковистых, заключается в том, что он изначально сопровождается комплексом тех рудообразующих элементов, которые позднее создают концентрации. Источником серы, необходимой для образования сульфидов, служит как сера сульфатная, которая часто находится в магнезиальных карбонатах, так и органическое вещество — постоянный спутник доломитовых пород.

В ультраосновных и основных породах магний в ортосиликатах частично замещен никелем, медью, кобальтом и др., которые позже при метасоматозе создают локальные концентрации. Благодаря литофильности магний в земных процессах в основном изменяет только форму нахождения кислородных соединений — от окислов до силикатов, алюмосиликатов, карбонатов, сульфатов.

Халькофильное свойство проявляется сравнительно слабо. Известно несколько сульфидных соединений MgS и $6FeS \cdot 5(Mg, Fe)(OH)_2$ (точилинит). Хотя эти минералы редкие, важен сам факт их возникновения и существования в конкретных природных условиях. Очевидно, что халькофильность магния выражена более интенсивно, чем это представлялось ранее. По этой причине в сульфидных минералах (чисто отобранных) постоянно обнаруживается магний в содержаниях до 0,Х%. Особенно часто он встречается в пиритах и халькопиритах.

Биофильное свойство для магния весьма характерно, так как он входит в группу элементов макропитания растений, где участвует в жизнедеятельности хлорофилла. Содержание магния в живом веществе составляет всего 0,04%. Известно, что значительная часть доломитовых образований имеет не хемогенное, а биогенное происхождение. Выявлены различные виды бактерий, микроорганизмов и водорослей, которые переводят магний из растворенного состояния в карбонатное с образованием доломита (Лапо, 1979). Об этом же свидетельствует постоянное наличие в доломитах органического вещества, что нередко обуславливает их тесную окраску (черные «искристые» доломиты). Эти породы насыщены сероводородом биоорганического происхождения и в них часто располагаются стратифицированные свинцово-цинковые месторождения и рудопроявления многих рудных районов мира.

В золе растений из некоторых рудных полей содержание магния составляет от 7,8 до 10%.

Совместно с магнием, замещая его, в доломите находится железо и марганец, а также комплекс биофильных рудных элементов (цинк, медь и др.), которые в результате процессов метаморфизма образуют локальные концентрации сульфидных минералов.

За последние 700 млн. лет величина отношения содержаний кальция к магнию в биосфере увеличивалась только в силуре и в конце мела, а в остальные периоды резко увеличивалась роль магния, что выражалось в появлении магнезиальных карбонатных пород.

Нейтральное свойство у магния выражено очень слабо. В самородном виде и в интерметаллических соединениях не встречен, хотя в виде примеси известен в самородном алюминии — до 1,99% (Олейников, 1985), а также в железных метеоритах. Следует полагать, что самородный магний распространен более широко, чем принято считать.

Галогенофильное свойство у магния проявлено широко. Известны многие его соединения (как эндогенные, так и экзогенные) с хлором и фтором — карналлит, тахгидрит, бишофит, а также селлант, нейборит и др. Образует крупные концентрации в виде хлоридов в соленосных отложениях.

Гидрофильное свойство магния — одно из наиболее резко выраженных. Содержание магния в морской воде колеблется от 0,37 до 1,44 г/кг. В воде океанов магния 0,129%, что всего в 8 раз меньше, чем натрия и более чем в 3 раза выше содержания кальция и калия, т. е. магния растворяется и переходит в моря и океаны почти в 5 раз больше, чем кальция. Это вызвано тем, что многие соединения магния более растворимы, чем кальция. Благодаря этому свойству магний в некоторых природных системах резко отличается от близких ему элементов (особенно кальция).

Атмофильное свойство проявляется у магния в связи с его биофильностью, так как при сгорании органических веществ магний частично улетучивается в атмосферу, а затем с атмосферными осадками вновь попадает на сушу и в моря.

Кальций. В природе представлен шестью стабильными изотопами. Их распространенность (%): 40 — 90,97; 42 — 0,64; 43 — 0,145; 44 — 2,06; 46 — 0,0033; 48 — 0,185. Протоизотоп — изотоп 42. Кларк кальция в земной коре — 2,96%. Характерно распределение кальция в интрузивных породах (%): в ультраосновных — 0,7; основных — 6,72; средних — 4,65 и кислых — 1,58. В осадочных породах кальция 2,53%. Резко заниженное содержание кальция в ультраосновных породах по сравнению с основными (почти в 10 раз меньше) связано, вероятно, с более глубинным их генезисом. Породы от основных до кислых определяются по содержанию в них кальция, входящего, главным образом, в плагиоклазы.

Сидерофильное свойство выражено слабо, оно проявляется нахождением кальция в метеоритах.

Литофильное свойство кальция — важнейшее, так как почти все его соединения представлены кислородными формами нахождения. Известны сотни минералов кальция, но наиболее распространены кальцит, доломит, ангидрит, гипс, флюорит, шеелит, волластонит, апатит, пироксены, гранаты и др. Степень литофильности его столь высока, что почти в любой природной системе кальций находится в виде кислородных соединений. Многие однотипные соединения кальция и магния (сульфаты, карбонаты и др.) резко различаются по растворимости. Особенно характерен

в этом отношении ангидрит с его обратной растворимостью по сравнению с обычными сульфатами, что приводит к увеличению его количества с глубиной (ангидритизация и жильный ангидрит).

Халькофильное свойство кальция выражено слабо. Пока известен только один минерал — ольдгамит (CaS), хотя возможны и другие сложные соединения кальция с сульфидной серой.

Биофильное свойство появляется у кальция очень широко, так как он входит в макропитание живого вещества. Кальций из растворенной формы используется многими животными и растениями, что приводит в конечном счете к накоплению органического карбонатного вещества. В живых организмах кальций в виде апатита участвует в составе скелета и зубов. Таким образом, биофильность кальция — главное его геохимическое свойство, способствующее возникновению и развитию биосферы во всех ее проявлениях.

Нейтральное свойство у кальция выражено очень слабо, однако в особо экстремальных условиях его нахождение в самородной форме вполне реально.

Галогенофильное свойство проявляется очень широко как в состоянии рассеяния, так и концентрации. Из фторидов кальция наиболее распространены флюорит, а также фторопатит; из хлоридов — тахидрит и др. Галогенидные свойства кальция способствуют как его рассеянию в породах и водах, так и образованию очень значительных концентраций различных генетических типов — эндогенных (флюорит и др.) и экзогенных (тахидрит) условий образования.

Гидрофильное свойство кальция также широко проявляется, хотя его содержание в морях и океанах в 74 раза ниже кларка для земной коры и составляет всего 0,04%. Однако за сотни миллионов лет из растворенного состояния возникли огромные скопления карбонатов, сульфатов и фосфатов кальция, значительная часть которых сконцентрировалась при активном участии живых организмов. Содержание кальция в морях и океанах находится в динамическом равновесии — избыточная часть фиксируется в осадках, а с суши постоянно привносится растворенный кальций.

Атмофильное свойство кальция проявлено слабо, так как даже при сгорании органического вещества (растения, торф, уголь и т. д.) его основная масса остается в золе в виде различных окислов. Однако часть кальция, тесно связанная с органическим веществом в виде соединений (оксалат кальция и др.), улетучивается при нагревании.

Таким образом, изучение геохимических свойств магния и кальция показало, что они, обладая всеми обычными свойствами, участвуют как в процессах рассеяния многих элементов, так и их концентрации. Как главнейшие порообразующие, которые по сумме кларков соизмеримы с железом, они являются активными элементами во многих природных процессах как эндогенного, так

и экзогенного происхождения. Одна из особенностей кальция, в отличие от магния — вынос из системы с образованием различных жильных минералов (кальцит, ангидрит, флюорит и др.), тогда как магний в большей степени сохраняется на месте в виде многочисленных и устойчивых минералов-окислов, гидроокислов, орто- и метасиликатов и других соединений. Кроме этого, кальций резко отличается от магния изоморфным тяготением к нему элементов группы редких земель, тогда как совместно с магнием фиксируется железо, марганец, никель, цинк, кадмий, кобальт и др.

Углерод и хлор

Эти элементы — важнейшие компоненты карбонатных и соленосных толщ. При этом в карбонатных породах углерод участвует как в виде углекислоты в самих карбонатных минералах, так и в качестве органического вещества, присутствующего постоянно, особенно в доломитах. Хлор участвует в образовании мощных толщ соленосных пород, представленных хлоридами, сульфатами и т. д.

По этим причинам углерод и хлор отнесены к элементам, типичным для сульфатно-карбонатных пород, которые нередко являются вмещающими для свинцово-цинковых и других типов месторождений. Приводим геохимические свойства углерода, хлора и азота в природных системах.

| Элемент | Сидерофильная | Литофильная | Халькофильная | Биофильная | Нейтральная | Галофильная | Гидрофильная | Атмофильная |
|---------|---------------|-------------|---------------|------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| Углерод | +++PK | +++PK | +PK | +++PK | +++PK | ++PK | +++PK | +++PK |
| Хлор | +PK | ++PK | ++PK | +++PK | +PK | +++PK | +++PK | ++PK |
| Азот | +PK | +++PK | +PK | +++PK | +++PK | ++PK | ++PK | +++PK |

Приведенные данные о свойствах азота необходимы для интерпретации природных процессов, которые протекают при активном участии некоторых соединений азота (азотной кислоты и аммиака).

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 составляет 230 г/т. В изверженных породах от основных к кислым его содержание постепенно увеличивается от 1.10^{-2} до $3.10^{-2}\%$, а в метеоритах равно $4.10^{-2}\%$. Максимальное содержание углерода характерно для осадочных пород (около 1%), где он представлен карбонатами, органическим веществом в породах и каустобиолитами (уголь, нефть, сланцы и т. д.).

В изоморфные ряды В. И. Вернадского (1909) углерод не включен. Сравнительно высокое содержание углерода в породах,

особенно осадочных, предопределило 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.), 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; Садецкий-Кардош, 1953), циклическим (Вернадский, 1910), атмофильным и сидерофильным (Шоу, 1960; Реслер, Ланге, 1965). Обладая этими и другими геохимическими свойствами, углерод участвует в разнообразных природных процессах.

Сидерофильное свойство у углерода представлено интенсивно. Оно выражается в его повышенном (в два раза по сравнению с кларком — 0,049%) содержании в метеоритах. На этом основании 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 обычно его рассеянию, хотя имеются природные системы, в которых он может концентрироваться (избыток железа, при недостатке серы и кислорода).

Литофильное свойство у углерода выражено 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 находится основная масса углерода литосферы — в изверженных породах в виде аксессуарных карбонатов или карбонатного аниона в различных минералах (апатит и др.); в осадочных породах — толщии карбонатов доломитового и известнякового состава. Из 1% углерода, находящегося в среднем в осадочных породах, не менее половины приходится на углерод в форме карбонатных пород, 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, 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, медью, марганцем, барием, цинком и свинцом.

Халькофильное свойство у углерода проявляется очень слабо. Устойчивые сернистые минеральные соединения, содержа-

щие углерод, пока неизвестны, хотя вполне возможны. В лабораторных условиях ежегодно получают много тысяч 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 др. или в виде сероводорода).

Биофильное свойство углерода — важнейшее, так как определяет возникновение и существование биосферы на Земле, которая представлена в основном растительностью моря и суши. На животных приходится небольшая часть от общей биомассы, составляющей в целом $2,423 \cdot 10^{12}$ т.

Как важнейший элемент, участвующий в жизни, углерод через растения и животных частью рассеян в породах Земли, частью сконцентрирован в виде крупнейших в мире и уникальных концентраций угля, торфа, илов, горючих сланцев, нефти, газа и др. По мнению В. И. Вернадского (1967), с момента появления жизни на Земле (примерно 2,5—3,5 миллиарда лет) и до настоящего времени земная кора при участии биосферы претерпела многократные (5—6 раз) перемещения. Это участие углерода в виде живого вещества за прошедшие миллиарды лет несомненно резко отразилось на геохимических особенностях поведения большинства химических элементов. Следует полагать, что наличие биосферы способствовало восстановлению многих элементов до нейтрального (самородного) состояния, т. е. это свойство у элементов вторичное и возникает благодаря резко восстановительным условиям природных систем, обогащенных органическим веществом. Это относится, главным образом, к осадочным породам и связанным с ними процессам преобразований вещества, конечным продуктам, следствием которых обычно являются локальные концентрации отдельных элементов или их парагенных комплексов. В такой же степени это относится и к глубинным, магматическим процессам, которые при возникновении и становлении протекают при активном участии органического вещества. Совершенно очевидно, что интрузивные породы при внедрении в толщи осадочных и метаморфических пород заимствуют все компоненты вмещающих пород, часть из которых остается на месте, обогащая ее (геохимическая или металлогеническая специализация), а другая удаляется из системы.

Важнейшей геохимической особенностью органического углерода является его способность концентрировать в себе, особенно после отмирания и накопления, 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, йода, серы и многих других элементов. Весьма характерно, что зависимость между количеством органического вещества в толщах пород и содержанием в них концентраций

многих элементов обратная, т. е. чем больше органического вещества, тем относительно меньше (в единице объема) 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 золотонности пород, обогащенных органическим веществом или состоящим из него, является одновременное 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. Это участие, особенно в литосфере, гидросфере и атмосфере так велико, что определяет многие особенности поведения отдельных элементов, а также и их парагенных комплексов.

Таким образом, биофильное свойство углерода является решающим 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 каустобнолитов, а также газовых месторождений, круговороте вещества — литосфера, гидросфера, 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) для алмаза и его структурных разновидностей — в основном в кимберлитовых и лампроитовых породах (Африка, Австралия, Южная Америка, Индия, СССР и др.) и в россыпях, возникших в результате разрушения коренных месторождений; 2) для графита — месторождения различного генетического типа — от магматогенного (вкрапленность графита в изверженных породах) до контактовых (обычно контакты интрузивных пород с осадочными, обогащенными органическим веществ-

вом) и осадочно-метаморфогенных. Почти во всех случаях образования концентраций графита и алмаза отмечается наличие во вмещающих породах значительных содержаний органического вещества, которое либо заимствуется из них с преобразованием в алмаз и графит, либо на месте превращается из органического вещества. В последние годы некоторые исследователи склоняются к представлению о том, что из большого числа кимберлитовых трубок алмазоносны только те (их всего 5—10%), которые формировались при активном участии органического вещества из подстилающих и вмещающих пород (как в твердом, так в жидком и газообразном состоянии, т. е. угли, сланцы, рассеянная органика, нефть, газ и т. д.). Для месторождений графита также наблюдается закономерная приуроченность их к породам, обогащенным органическим веществом. При этом образуются концентрации графита как в самих интрузивных породах, внедрившихся и ассимилировавших все органическое вещество из пород, 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, углерод в виде простого вещества (нейтрального) — одна из характернейших и устойчивых форм его проявления в природных условиях.

Галогенофильное свойство у углерода выражено очень слабо. Углерод в виде органического вещества в галогенидных природных системах (моря и океаны) является концентратором и носителем йода, брома и, частично, хлора. Устойчивые минеральные соединения углерода с галогенидами неизвестны. Несомненно, что углерод, участвуя во всех природных процессах, тесно связан с хлором, бромом, и йодом, 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 рассеянию, так и к частичной его концентрации.

Гидрофильное свойство углерода проявляется очень широко и в разнообразных формах. В морях и океанах углерод в растворенной форме содержится в количестве 28 мг/л; он представлен в виде органических соединений, а также HCO_3^1 —, H_2CO_3 , CO_3^{2-} . Кроме того, океаны регулируют распределение углекислого газа между атмосферой и биосферой. Нахождение этих форм в водах рек, озер, болот, морей и океанов — главный его источник для существования всей биомассы, а также

образования концентраций органического вещества, органических и хемогенных пород. Гидрофильность углерода, т. е. способность к растворению его соединений — одна из причин его активного использования всеми видами животных и растений.

Атмосферное свойство углерода также широко представлено. В атмосфере он содержится в виде углекислого газа (0,046%). Его содержание в атмосфере отражается на существовании жизни на Земле, что проявляется как непосредственно, так и косвенно. Прямое влияние — это ускорение роста животных и растений, а косвенное — когда при резком увеличении его содержания в атмосфере изменяется температурный режим Земли, что в свою очередь отражается на растениях и животных. Кроме естественных факторов, регулирующих содержание углерода в атмосфере, существуют и техногенные, которые с каждым годом все в большей степени 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, которые заметно отражаются на содержании углекислого газа в атмосфере.

Таким образом, на примере углерода особенно наглядно прослеживается весь его геохимический цикл в природных процессах — от центральных частей Земли с его карбидными соединениями до кислородных соединений в литосфере, вся биосфера (включая гидро- и атмосферу), основой которой является углерод, и, наконец, переход углерода в газообразное состояние, а затем вновь через гидросферу участие его в биосфере и литосфере. Этот цикл прослеживается не для всех элементов и не в полной мере, однако в геохимических работах этому вопросу следует уделять большое внимание.

Хлор. Представлен двумя стабильными изотопами со следующей их распространенностью в земной коре (%): 35 — 75,53 и 37 — 24,47. Протоизотопом является изотоп 35. Хлор так же, как и все химические элементы обладает многими геохимическими свойствами.

Кларк хлора в земной коре составляет 0,017% с колебаниями в различных породах (%): ультраосновных и основных — $5 \cdot 10^{-3}$; средних — $1 \cdot 10^{-2}$; кислых — $2,4 \cdot 10^{-2}$ и осадочных — $1,6 \cdot 10^{-2}$. Хлор — один из активнейших анионов земной коры. По геохимическому сродству с хлором и другими галогенидами (бромом и йодом) некоторые группы родственных между собой элементов резко разделяются в природных условиях. Это в первую очередь относится к таким элементам, как серебро и золото, которые в эндогенных условиях при отсутствии хлора обычно находятся совместно; в экзогенных серебро образует наиболее труднорастворимые соединения, а золото, наоборот, самые легкорастворимые.

Сидерофильное свойство у хлора выражено слабо; его

кларк концентрации в ультраосновных породах составляет всего 0,3.

Литофильное свойство определяется нахождением хлора в кислородных соединениях. Наиболее характерный пример литофильности хлора — образование хлорапатита в интрузивных щелочных породах аглитового ряда в виде уникальных по запасам месторождений. Содержание хлора в апатитах достигает 3,5%, что более чем в 200 раз превышает его кларк. В связи с тем, что хлор для изверженных пород мало характерен, следует полагать, что образование щелочных нефелиновых сиенитов протекало с участием соленосных отложений, оказавшихся в участках становления указанных пород. Об этом свидетельствует также резкий избыток натрия над калием (до 10 раз) в этих породах, что типично для обычных соленосных пород, хотя кларки натрия и калия одинаковые и составляют по 2,5%.

Халькофильное свойство для хлора и других галогенидов считалось не характерным, так как ранее не были известны их соединения с серой, селеном и теллуром. Однако в последние годы появляется все больше фактов в пользу их халькофильности (Мозгова, 1984; Fuge, 1984). Содержание хлора в сложных хлорсульфосолях типа Pb_2SbS_3Cl составляет 5,7 мас.%, а иногда (в более мелких выделениях) достигает 15 мас.%. Находки подобных минералов, в которых хлор явно обладает халькофильным свойством, уже известны в СССР, Франции, ГДР, Швеции и др. Следует полагать, что халькофильность хлора, а также брома и йода более широко распространена, что необходимо учитывать в геохимических построениях.

Биофильное свойство у хлора — одно из важнейших в биосфере. Еще в 1924 г. В. М. Гольдшmidt относил хлор наряду с йодом, серой, азотом, фосфором, углеродом, водородом и кислородом к числу биофильных элементов. Среднее содержание хлора в живом веществе составляет всего 0,02%, что почти отвечает его кларку, т. е. в живом веществе в целом хлор не концентрируется, хотя в отдельных органах и даже видах растений и животных содержание его может быть очень высоким (до 100 и более кларков концентраций). Хлор способствует как рассеянию, так и концентрации очень многих химических элементов в различных природных системах. Особо отметим роль хлора, оказавшегося в породах в связи с накоплением в них органического вещества, из которых при метаморфизме он высвобождается.

Нейтральное свойство у хлора резко не выражено, хотя в некоторых системах, обогащенных хлором (галолиты, хлоридные рассолы), при высоких температурах (на глубинах 3—5 км температуры от 100 до 150 и более градусов) он частично освобождается от связи со щелочами и переходит в ионизированную и молекулярные формы (Cl^- , Cl_2 и др.), которые способны реагировать со многими элементами, создавая как растворимые, так и труднорастворимые формы.

Галогенофильное свойство у хлора и других галогенидов ведущее, так как по сродству именно с ними определяется само свойство и его степень.

Галогенофильность многих элементов выражена очень резко. Нам представляется, что для такой пары элементов, как серебро — золото объяснение причин их совместного или раздельного нахождения, особенно в концентрациях как эндогенного, так и экзогенного происхождения связано с их галогенофильностью.

Известно, что галогениды серебра — наиболее труднорастворимые соединения, что видно из приведенного ряда (цифры растворимости приведены в граммах на литр воды):

| | | | | | |
|----------|--------|--------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------|
| AgI—Ag | Br | —AgCl | —Ag ₂ CO ₃ | —Ag ₂ SO ₄ | —AgNO ₃ |
| 0,000003 | 0,0001 | 0,0016 | 0,03 | 5,5 | 2134 |

Если предположить, что в зонах окисления сульфидных сербросодержащих месторождений образуются галогениды серебра, то их концентрация должна быть очень высокой. Однако именно этого, как правило, не отмечается, что связано с выносом части серебра из зон окисления. Единственным универсальным растворителем всех форм нахождения серебра в природных системах следует считать азотную кислоту, которая выпадает с атмосферными осадками на каждый гектар суши в год в количестве от 50 до 250 кг (что в переводе на азот составляет 5—50 кг/га). Азотная кислота образуется за счет атмосферных процессов (грозовые явления с осадками), когда молекула N₂ разрушается до N⁵⁺, которая образует NO, затем NO₂, а в присутствии воды возникает HNO₃, выпадающая с осадками на землю. Несомненно, что роль азотной кислоты в растворении и миграции серебра из труднорастворимых его соединений огромна, но к сожалению почти не учитывается в геохимии. Даже в эндогенных условиях хлор активно участвует в миграции и фиксации серебра и золота и многих других элементов.

Среди эндогенных хлоридных соединений кроме апатита и других более редких минералов следует особо отметить образование айоваита — Mg(OH)₂·Fe·Cl₄H₂O, который характерен для сульфатно-карбонатных пород метасоматически измененных в массиве сиенито-диоритовых пород.

Гидрофильное свойство хлора — одно из главнейших, так как в гидросфере (в морях и океанах) его содержание составляет 1,935%, что почти в 110 раз превышает кларк в земной коре. Почти все обычные галогениды (за редким исключением, особенно для фтора и галогенидов серебра) легко растворимы, что приводит к их миграции с суши в моря и океаны, где они накапливаются с последующим отложением в виде различных солей.

Атмофильное свойство хлора также проявляется, особенно в природных системах, где существуют повышенные температуры. При сгорании органического вещества (естественном

и искусственном) ежегодно в атмосферу улетучивается огромное количество хлора. Особенно это характерно для вулканической деятельности, когда из хлоридных возгонов иногда образуются рудные жилы. Так, на Везувии в течение недели из возгонов хлоридного железа возникла жила гематита мощностью около 1 м.

Железо и марганец

Впервые совместное сравнительное геохимическое изучение железа и марганца, проведенное В. И. Вернадским (1954), показало многие их особенности поведения в различных природных условиях. Так, если кларковое отношение железа к марганцу составляет около 50, что близко к их распределению в эндогенных месторождениях железа, то в экзогенных условиях при образовании концентраций и железо, и марганец резко обособляются. Это относится ко всем элементам семейства железа (от титана до никеля), которые в породах, особенно изверженных, обычно находятся совместно (Уклонский, 1947). Железо и марганец являются как породо-, так и рудообразующими элементами, что определяется не только степенью их концентраций по отношению к кларкам, но и формой нахождения, так как практическое значение для них имеют в основном их кислородные соединения — окислы и гидроокислы.

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% и 34,65%) представлено закисной формой (FeO) и 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: ультраосновные — 9,85; средние — 5,85; кислые — 2,7, в осадочных — 3,33%. Железо — самый распространенный металл в земной коре, а глубже его роль увеличивается. В изоморфных рядах В. И. Вернадского (1910) оно оказалось в четырех рядах, в каждом из которых имеются свои геохимические особенности: в 1 ряду оно находится в окисной форме вместе с алюминием, хромом, марганцем и другими элементами; в 9 ряду — закисное железо вместе с магнием, марганцем и другими двухвалентными элементами. Этими двумя рядами и определяется поведение почти всего железа во всех природных системах, где оно находится как в рассеянии, так и в уникальных концентрациях. 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_1 (0,0X%), G_{24} ($1,10^{-6}\%$), т. е. максимальное его содержание в метеоритах (на втором месте по распространенности), затем в литосфере (на четвертом месте). В связи с тем, что железо из рудообразующих элементов, наиболее распространенное и весьма активное по свойствам, оно участвует во всех процессах, протекающих в любых природных системах.

В существующих геохимических классификациях железо оказывалось либо в группе сидерофильных и халькофильных элементов (Гольдшмидт, 1924 и др.), либо циклических (Вернадский, 1910). Во все остальные классы и группы оно не входило. Ниже кратко рассматриваются фактические геохимические свойства железа в различных природных условиях его рассеяния и концентрации. Следует особо отметить, что все геохимические свойства железа являются следствием его развития в конкретных физико-химических системах.

Сидерофильное свойство у железа наиболее резко проявляется в глубинных частях Земли, где оно совместно с другими элементами, а также углеродом, серой и фосфором определяет все особенности сидерофильных систем.

Литофильное свойство проявляется очень широко, так как именно в этой форме железо наиболее характерно для земной коры, где представлено разнообразными кислородными соединениями (силикаты, алюмосиликаты, окислы, гидроокислы). Это свойство — важнейшее как для условий рассеяния железа, так и образования весьма значительных и уникальных по масштабам концентраций. На долю литофильного железа ($FeO + Fe_2O_3$) в земной коре приходится около 6,3% ее веса. Из этого количества в создании магнитности пород участвуют всего около 46% (при молекулярном отношении $FeO : Fe_2O_3 = 1$ это составит 0,82% FeO и 2,14% Fe_2O_3).

Железо — параэлемент (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; 2) в системах, переходящих в халькофильные, железо ведет себя несколько иначе; в процессах метасоматоза вмещающих пород оно из окисной формы переходит в закисную и образует свои сульфидные соединения.

Халькофильное свойство также весьма характерно для железа. Из общего его количества 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 0,03—0,04% сульфидов в земной коре) они представлены, в основном, сульфидами (пирротин, пирит и др.), находящимися в породах в качестве аксессуарных минералов, а также создающими в локальных системах очень крупные концентрации (колчеданные руды и др.). При столь высоком кларке железа в различных породах, а иногда и карбонатах вопрос об его источнике для образования аксессуарных 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 обоснованными.

Степень халькофильности железа сравнительно высокая, так как оно способно создавать сернистое соединение (пирит и др.) в сульфидной среде как в эндогенных, так и в экзогенных условиях. Так, идеально ограненные октаэдрические кристаллики пирита размером 1—1,5 мм часто равномерно распределены в массе ангидрита.

Биофильное свойство у железа проявляется в различной степени в животном и растительном мире. Для животных железо — жизненно необходимый компонент крови. Не меньшее значение оно имеет и для растений. Особую роль играют железобактерии, которые в результате жизнедеятельности образуют иногда колоссальные концентрации гидроокислов железа (болотные руды и др.). Благодаря своей биофильности железо частично находится и в состоянии рассеяния в породах, обогащенных органическим веществом. Нередко вместе с железом присутствует 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 много ценных элементов (золото, серебро, селен, висмут и др.). Эта рассеянная форма 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 15—20 лет. Особенности этих руд заключается в образовании мельчайших оолитин пирита-марказита (размеры от 1 до 10—15 км) в массе органического вещества. Эти сульфидные выделения и являются концентраторами основной массы золота и других био- и халькофильных элементов.

Нейтральное свойство также типично как для железа в рассеянии, так и в концентрациях. Это свойство проявляется в условиях дефицита кислорода и отсутствия сульфидной серы. Наиболее характерным примером таких систем служит поверх-

ность Луны, где железо представлено либо в самородной форме, либо в закисной. На Земле имеются участки, где железо находится в нейтральном состоянии — породы глубинного происхождения (траппы, ультрамафиты и др.), в которых установлены алюминий, цинк, медь, олово, кадмий и железо, а также сплавы меди с цинком, свинцом, оловом и сурьмой (Олейников и др. 1978). Очевидно, что нейтральное железо по аналогии с метеоритами характерно для мантии, и особенно недр Земли. Возможно, что при некоторых специфических условиях глубинного вулканизма из недр может изливаться лава, состоящая из самородного железа, которое в близповерхностных участках окисляется до магнетитовой. Подобные извержения известны для некоторых вулканов (Эль Пако и др., по Старостину и др., 1973).

Галогенофильное свойство проявляется у железа 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 выражено интенсивно. При разрушении соединений железо оказывается в жидкой фазе, из которой с помощью органического вещества и бактерий создает свои 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 др.

Атмофильное свойство у железа выражено его летучестью, особенно в условиях совместного нахождения с органическим веществом, теллуrom, мышьяком и другими элементами. Наглядно это проявляется при извержении вулканов, когда часть железа в различных формах переходит в атмосферу.

Марганец. В природных условиях представлен одним стабильным изотопом — 55, который и является его протоизотопом. Кларк марганца в земной коре составляет 0,1%. Распределение его в метеоритах и геосферах Земли следующее (%): метеориты: хондриты — 0,31; металлическая фаза не обнаружена; а в сульфидной фазе — 0,046; в среднем в метеоритах — 0,21. В интрузивных породах (%): ультраосновные — 0,15; основные — 0,2; средние — 0,12 и кислые — 0,06. В осадочных породах марганца 0,067%. В гидросфере всего 0,002 г/т ($2 \cdot 10^{-7}$ %), а в живом веществе — 0,001%.

Марганец весьма активный элемент в природных процессах и поэтому в изоморфных рядах В. И. Вернадского (1909) он оказался в четырех рядах: а) в I ряду трехвалентных элементов, где он находится совместно с алюминием, железом, хромом и др. в различных алюмосиликатах и силикатах алюминия; б) в IX ряду двухвалентных элементов совместно с магнием, железом, цинком и другими элементами в различных породах (силикатных, карбонатных и др.); в) в XIII ряду (двухвалентные) совместно

с кальцием и магнием (в основном, в карбонатных породах и минералах); г) в XVI ряду (четырёхвалентные элементы) совместно с кремнием, титаном, цирконием, оловом и торием — в условиях концентраций этих элементов они могут частично замещаться марганцем.

По геохимическим свойствам марганец оказался в различных группах или классах: литофильной (по В. М. Гольдшмидту и В. В. Щербине), пегматофильной (по Е. Садецки-Кардошу), циклической (по В. И. Вернадскому), в группе железа (по А. Н. Заварицкому), в элементах средних магм (по А. Е. Ферсману). Фактически марганец обладает и другими геохимическими свойствами, которые проявляются в определенных природных процессах.

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 системах, величина отношения железа к марганцу будет резко уменьшаться от эндогенных (глубинных) систем к поверхности.

Сидерофильное свойство у марганца выражается в его тяготении к железу в условиях его концентраций, хотя и в кларковых содержаниях марганец также почти везде находится совместно с железом. По сравнению с ним марганец менее сидерофилен и поэтому особенно высоких концентраций совместно не образуют.

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

В виде кислородных соединений марганец находится в двух-, трех-, четырехвалентной форме. При этом низкие степени его окисления (двух- и трехвалентные формы) более характерны для эндогенных условий, в которых марганец легко замещает алюминий, железо, магний и кальций в силикатах, алюмосиликатах и окисных соединениях. В экзогенных условиях он переходит в наиболее распространенную четырехвалентную (MnO_2) форму. При отсутствии серы цинк совместно с марганцем входит 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 либо имеются локальные концентрации (обычно пиролюзита или псиломелана), либо марганец входит в состав минералов пород, чаще всего магнезиально-карбонатного состава. При метасоматических или мета-

морфических 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 скопления марганцевых окислов в них образуются полные комплексы марганцевых минералов — от ортосиликатов (тефроит, спассартин и др.) через метасиликаты (родонит, бустамит, Мп — волластонит и др.) до полисиликатов.

Весьма интересна роль окислов и гидроокислов марганца в концентрации вольфрама из горячих источников некоторых районов Киргизии и Узбекистана (Королева и др., 1975, Скрыбин и др., 1977), а также в США (месторождение Голконда, штат Невада). Обычно в этих случаях марганец представлен псиломеланом и тунгомеланом.

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 присутствию в них и ряда рудных элементов, которые при разложении создали обособленные минеральные виды. Отметим, что в подобных условиях все возникающие минералы (силикаты, окислы, сульфаты и сульфиды) являются марганцевыми или марганец-содержащими (сфалериты, пириты, халькопириты).

Наличие марганца в породах нередко служит 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, а появление фиолетовой окраски у метасоматического, и особенно жильного ангидрита используется как индикатор на медно-молибденовое оруденение алмалыкского типа.

Марганец образует аналогичные железу кислородные соединения в двух- и трехвалентной 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 (пирролюзит, 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 типичный пример подобных образований — 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 обычно слабо, хотя в условиях избыточной сульфидной серы он об-

разует различные соединения с серой: алабандин (MnS), гауэрит (MnS_2), нинингерит (Fe, Mg, Mn)S. Исключение составляют такие сложные сульфиды, как самсонит ($Ag_4MnSb_2S_6$) и дюрфельдит $Pb(Ag, Cu, Fe)MnSb_2S_6$. Для сульфидов марганца характерно тяготение к месторождениям золота.

Несмотря на значительную редкость сульфидных соединений марганец как в состоянии рассеяния, так и в концентрациях частично находится в сульфидных минералах в халькофильной форме. Это особенно характерно для него в массивных колчеданных рудах, в которых его сульфиды отсутствуют и он находится в виде примеси в сульфидных минералах.

Биофильное свойство у марганца проявляется слабо, в живых организмах его сравнительно мало.

По биогеохимической классификации элементов марганец 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. Исходя из тяготения марганца к растениям следует считать, что значительная его часть в осадочных и осадочно-метаморфических породах связана с органическим веществом, что создает рассеяние марганца, хотя возможны конкретные локальные условия, при которых марганец при участии органического вещества образует концентрации.

Нейтральное свойство для марганца в природных условиях достоверно не установлено, хотя β -марганец описан в протолчке из молодых пород Западного Узбекистана (Гертман и др., 1984). Несомненно, что наиболее вероятны его интерметаллические соединения с элементами платиновой группы и семейства железа в условиях повышенных содержаний марганца в системе, а также отсутствия в ней кислорода и избытка серы. В этих условиях марганец может находиться в неустойчивой нейтральной форме и при изменении условий переходит в более устойчивые кислородные соединения, или окажется в виде примеси в халькофильных формах.

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

Из хлоридных соединений известны только хлормангезит и скаккит ($MnCl_2$), хлорманганокалит (K_4MnCl_6) и кемпит $Mn_2Cl(OH)_3$. Благодаря галогенофильности марганец более подвержен рассеянию в жидкой фазе, чем в концентрации и твердом состоянии.

Гидрофильное свойство у марганца проявлено особенно резко, так как благодаря его растворению и переносу в моря и океаны в последних возникают грандиозные по распространенности и уникальные по запасам железомарганцевые конкреции, которые помимо марганца и железа содержат большой комплекс ценнейших элементов. Содержание марганца в морях и океанах в среднем составляет всего 0,002 г/т, что почти в 500000 раз

меньше по сравнению с кларком в земной коре (0,1%). 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 свои 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 виде тонкодисперсных или коллоидных взвесей опускаются на дно, где и создают скопления в виде концентраций как одной из форм устойчивой по минимуму свободной энергии.

Таким образом, гидрофильность марганца через его рассеяние 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 проявлено сравнительно слабо, в основном, при высоких температурах при наличии элементов и компонентов, способствующих его улетучиванию (углерод, ртуть и др.). Особенно интенсивно атмофильность многих элементов отмечается при извержении вулканов, при естественном подземном горении колчеданных руд, каустобиолитов и др., а также в результате техногенных процессов.

Свинец и цинк

Рассматриваются совместно в связи с их тяготением к магnezиальным породам, потенциально ими обогащенными. Свинец и цинк обладают, но в разной степени, всеми геохимическими свойствами, присущими элементам. Приводим геохимические свойства свинца, цинка, а также олова и германия в природных системах.

| Элемент | Сидерофильная | Литофильная | Халькофильная | Биофильная | Нейтральная | Галогенофильная | Гидрофильная | Атмофильная |
|----------|---------------|-------------|---------------|------------|-------------|-----------------|--------------|-------------|
| Свинец | ++РК | +++РК | +++РК | +++РК | ++РК | ++РК | ++РК | +РК |
| Цинк | +++РК | +++РК | +++РК | +++РК | ++РК | ++РК | +++РК | ++РК |
| Олово | +++РК | +++РК | +++РК | +РК | ++РК | +РК | +РК | +РК |
| Германий | +++РК | +++РК | +++РК | +++РК | +РК | +РК | +РК | +++РК |
| Индий | ++РК | +++РК | +++РК | ++РК | +РК | +РК | ++РК | +РК |

Свинец в природных условиях представлен следующими стабильными изотопами — 204, 206, 207 и 208, распространенность которых соответственно составляет (%): 1,48; 23,60; 22,60; 52,30. Протоизотопом свинца является изотоп 206.

Кларк свинца в земной коре составляет всего 0,0016%. В геосферах Земли распространение неравномерное: 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 увели-

чивается от ультраосновных к кислым — от $1 \cdot 10^{-5}\%$ до $2 \cdot 10^{-3}$. В осадочных породах содержание свинца соответствует кислым породам.

В изоморфных рядах В. И. Вернадского (1910) свинец находится в двух рядах: во II вместе с барием, кальцием и стронцием и в X — с золотом, серебром, ртутью, медью и таллием. В природных системах поведение свинца значительно сложнее и 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 (стратиформных), осадочно-метаморфогенных до обычных гидротермальных. Обособленные концентрации свинец образует редко, он находится в комплексе с сопутствующими элементами (цинк, медь, серебро, золото и др.).

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

Сидерофильное свойство выражено у свинца 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 было известно) открыто много различных соединений свинца с элементами платиновой группы (интерметаллические). В условиях локальных концентраций платиновых металлов свинец обладает резко выраженной сидерофильностью и образует с ними многочисленные интерметаллические соединения (звягинцевит, плюмбопалладинит, полярит и около 10 не названных минералов). Число таких минералов увеличивается с каждым годом в связи с детальностью изучения медно-никелевых месторождений мира.

Литофильное свойство свинца проявляется 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. Так, в амазонитах свинец в одновалентном состоянии замещает калий, чем и объясняется появление зеленого цвета породы.

Кислородные соединения свинца образуют разнообразные типы промышленных концентраций, представленных следующими минералами — церусситом, плюмбоарозитом, англезитом, вульфенитом, пирморфитом, биверитом и др. Они концентрируются в основном в зонах окисления свинцово-цинковых месторождений, которые нередко на большие глубины (до 200 м и более) от современной

поверхности полностью или частично окислены и превращены, в зависимости от состава руд и вмещающих пород, преимущественно в карбонатные, сульфатные или другие типы соединений.

Таким образом, литофильное свойство свинца, представленного весьма многочисленными минералами (более 100), а также находящегося в виде примеси в кислородных соединениях других элементов,— одно из наиболее характерных для него свойств, широко проявленное в разнообразных природных системах.

Халькофильное свойство также весьма типично для свинца как при частичном рассеянии его в породах, так и при образовании уникальных концентраций. Из очень многих халькофидных соединений (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. Прожилковая 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 основном, в форме галенита.

В халькофильных соединениях свинец чаще находится 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, находится в них в виде примеси в сульфидных минералах или галените.

Биофильное свойство у свинца также проявляется очень широко и наряду с рассеянием нередко приводит к образованию весьма 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 выше (Куба и др.). В твердых каустобиолитах сульфиды, как правило, образуются в результате их метаморфизма с преобразованием вещества.

Значение биофильности свинца с каждым годом по мере открытия новых месторождений возрастает и, несомненно, в ближайшие 20—30 лет основная масса 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 — продукт распада урана, акцессорный в изверженных породах различного состава, в эндогенных рудных телах, в доломитизированных известняках, в базальтовых туфах, в зонах окисления и в россыпях. Иногда образует массивные скопления до 50 кг. Одно из характерных условий образования самородного свинца и его природных сплавов с другими металлами — траппы Сибирской платформы. Масштабы подобных процессов огромны и поэтому наличие в траппах даже акцессорной минерализации многих самородных элементов (свинца, цинка, меди, олова и др.) имеет большое научное значение. В самородном виде свинец находится обычно в состоянии рассеяния, хотя возможны его локальные концентрации в условиях отсутствия серы и кислорода.

Галогенофильное свойство у свинца выражено интенсивно, так как при наличии хлора, брома и йода свинец образует с ними 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 галоидных соединений свинец обычно находится в рассеянии в породах и в зонах окисления сульфидных месторождений, хотя вполне возможны образования локальных концентраций хлоридов свинца при избытке 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 или рифтовые зоны (Красное море и др.), в которых содержание свинца достигает 1% и более. В железомарганцевых 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. Только в США в атмосферу при сжигании бензина автотранспортом ежегодно поступает более 100000 т свинца.

Цинк представлен пятью стабильными изотопами — 64, 66, 67, 68, 70, распространенность которых в земной коре соответственно составляет (%): 48,89; 28,81; 4,11; 18,57; 0,62. Протоизотопом является изотоп 66.

Среднее содержание цинка в земной коре равно 0,0083%. В геосферах Земли его распространение следующее (%): в гидросфере — $4 \cdot 10^{-6}$, в биосфере — 10^{-4} , в метеоритах — 0,0014. В горных породах земной коры и в метеоритах цинк содержится в близких количествах — от $3,10^{-3}\%$ до $8 \cdot 10^{-3}$ и только в основных породах его содержание выше и 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 состояния его рассеяния в породах. Цинк, так же как и 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, часто 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.

Сидерофильное свойство у цинка выражено особенно резко в условиях 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 находится в обратной зависимости от их количества в породах. При очень малых содержаниях темноцветных минералов, особенно в породах кислого состава и пегматитах, возникают собственно цинковистые разновидности минералов групп магнетита — шпинели (франклинит, ганит 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 и цинк.

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 рассеяния цинка в железистых минералах пород возможны его промышленные концентрации.

Литофильное свойство проявляется у цинка как в экзогенных, так и в эндогенных условиях.

Обладая этим свойством, цинк рассеивается в геосферах Земли: в твердом состоянии — замещая магний, железо, марганец

и другие элементы в кислородных минералах различных пород; в жидком — в растворенной форме в виде солей различных кислот и в газовом создавая летучие формы кислородных соединений. 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. Одна из особенностей поведения цинка в зоне окисления — образование его минералов по «правилу полярности» В. Н. Лодочникова, т. е. в карбонатной среде возникают главным образом силикаты цинка, а в силикатной среде — карбонаты. В эндогенных условиях рудообразования цинк при отсутствии в системе сульфидной серы образует свои минеральные формы или входит в виде примесей в кислородные соединения других элементов. Так, в месторождении Франклин (США, штат Нью-Джерси) при отсутствии сульфидных минералов (Palache, 1935) цинк оказался в форме франклинита (магнетит, в котором закисное железо замещено цинком). В других случаях цинк входит в пироксен, амфиболы и другие магнезиально-железистые минералы.

Литофильное свойство цинка особенно широко представлено в осадочных породах карбонатного состава, в которых он 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 с образованием необычных месторождений литофильного цинка.

Таким образом, литофильное свойство для цинка — одно из важнейших как в рассеянии, так и при возникновении весьма значительных по масштабам концентраций.

Халькофильное свойство также одно из главных, особенно для условий образования промышленных концентраций цинка.

В состоянии рассеяния халькофильный цинк представлен в породах различного состава, возраста и происхождения как в виде собственных сульфидных соединений (сфалерит, вюртцит и др.), так и в виде элемента-примеси в других сернистых соединениях (пирит, марказит, халькопирит и др.). 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 вюртцита рассеян в различных породах, обычно обогащенных органическим веществом. Примерами подобной формы нахождения являются угли, особенно молодого возраста, в которых все халькофильные элементы приурочены к конкре-

циям пирита и марказита; карбонатные породы имеют черный цвет (часто они молодого возраста), в них встречается тонкая вкрапленность сфалерита и др.

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

В условиях концентраций цинк образует наиболее значительные по масштабам месторождения в виде халькофильных соединений, из которых важнейшим является сфалерит. В этих месторождениях цинк редко образует 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; цинк и свинец находятся в породах в динамическом равновесии в отношении примерно 6 : 1. Для образования концентраций из рассеяния все элементы в принципе имеют равные возможности, однако реализация этих возможностей зависит от степени их халькофильности. В случае цинка и свинца, исходя из статистики по большинству свинцово-цинковых месторождений мира, их отношение в породах от 6 : 1 изменяется до 1,5—2 : 1, т. е. цинк концентрируется в 4—6 раз меньше, чем свинец. Практически это означает, что если свинец полностью переходит из рассеяния в концентрацию, то доля цинка, оказавшегося в концентрации, составляет 20—40%, а остальное остается в породах в литофильной и других формах нахождения. Величина отношения цинка к свинцу в концентрациях (в частном случае месторождениях)—также индикатор степени халькофильности самой рудообразующей системы. С увеличением степени халькофильности систем должно, естественно, увеличиваться и отношение цинка к свинцу в рудах. Поэтому нередко в пределах единых крупномасштабных рудообразующих систем в распределении минералов цинка и свинца 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 часто оказывается в концентрациях в таких минералах, как блеклые руды и другие сложные сульфосоли. В отличие от других металлов цинк в виде сфалерита легче подвергается процессам метаморфизма в рудах. При этом возникают апорудные (вторичные по отношению к руде) жилы и прожилки сфалерита, который по сравнению со сфалеритом самих руд обладает более светлой окраской (бесцветные, желтые, красноватые), обусловленной самоочисткой минерала от примесей, сопровождающей, как правило, все процессы переотложения и перемещения вещества.

Биофильное свойство для цинка также весьма характерно. Связь цинка с органическим веществом в породах и рудах

● общеизвестна. Имеются некоторые виды растений, концентрирующие в себе цинк в значительной степени (шалфей и др.), что используется в биогеохимических методах поисков месторождений. В биофильной форме цинк широко рассеян во всех породах, обогащенных органическим веществом. В частных случаях он в комплексе с биофильными элементами создает уникальные концентрации типа медистых сланцев или карбонатных пород, 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 десятков и многих сотен миллионов лет цинк, как и 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 ценных элементов, однако содержания каждого металла обычно сравнительно низкие. Имеются исключения, когда на большие мощности и объемы пород содержания цинка и свинца измеряются несколькими процентами. Следует полагать, что биофильный цинк играет значительно большую роль в его геохимии, особенно в биосфере, чем это предполагалось ранее. Возможно, часть месторождений цинка, особенно из числа приуроченных к осадочным породам, возникла в результате процессов метаморфизма органогенных пород, содержащих в себе цинк.

Нейтральное свойство цинка известно давно, хотя в этой форме (самородный цинк) он представлен в очень малых количествах в породах различного состава, возраста и происхождения. Наиболее характерен для пород основного и ультраосновного состава (Олейников и др., 1978), в которых наряду с цинком в самородной форме находятся также алюминий, железо, медь, олово, кадмий и их сплавы (медь с цинком и свинец).

Концентрации цинка в нейтральной форме в природных условиях пока не встречены, однако повышенные содержания его в метеоритах и в основных изверженных породах говорят о том, что возможны условия для промышленных концентраций самородного цинка (глубинные участки трапповых интрузивов и др.).

Галогенофильное свойство у цинка выявляется в экзогенных условиях, где он 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 т. д.).

Гидрофильное свойство выражено у цинка очень резко. Многие его соединения легко растворимы, и поэтому он попадает в воды рек, морей и океанов. Благодаря этому свойству значи-

тельная масса цинка рассеивается в осадочных породах, а 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.

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

Олово и германий

Рассматриваются совместно в связи с их тяготением к сульфидным рудам, а также к вмещающим породам карбонатного состава, в которых нередко образуют концентрации. Олово и германий обладают разнообразными геохимическими свойствами, проявляющимися в конкретных природных системах. На примере этих элементов хорошо прослеживается эволюция изменчивости их геохимических свойств за 3,5—4 млрд. лет.

В связи с постоянным присутствием в месторождениях олова, в которых минералом-концентратором индия служит касситерит, он рассматривается в этом разделе. Характерно, что в геохимических классификациях элементов каждый из рассматриваемых элементов относился, как правило, только к одному классу, хотя очевидно, что и с другими свойствами эти же элементы образуют свои крупные концентрации.

Олово. Единственный химический элемент, имеющий 10 стабильных изотопов, распространенность которых в земной коре следующая (%): 112—0,96; 114—0,66; 115—0,35; 116—14,30; 117—7,61; 118—24,03; 119—8,58; 120—32,85; 122—4,72 и 124—5,94. Протоизотоп — изотоп 118.

Кларк олова в земной коре всего 2,5 г/т. В метеоритах — 20 г/т, в биосфере — 0,Х, в гидросфере — 0,003. В изверженных породах олово распределено неравномерно: в ультраосновных — 0,5 г/т, а от основных к кислым — от 1,5 до 3. В осадочных породах олова 10 г/т, т. е. в 4 раза больше кларка.

В изоморфных рядах В. И. Вернадского (1909) олово оказалось только в VIII ряду вместе с германием. Несмотря на низкий кларк, оно образует свои уникальные по масштабам концентрации, иногда в виде весьма протяженных поясов (Тихоокеанский — от Чукотки до Индонезии и др.). А. В. Королев (1955) при рассмотрении геохимической истории олова в процессе развития Земли отметил, что оно обладает слабой сидерофильностью, отчетливой халькофильностью и явной литофильностью. В историческом аспекте это выражается сменой литофильных свойств олова на халькофильные в его месторождениях — от более древ-

них к молодым. По существующим геохимическим классификациям элементов олово относится к различным классам или группам — халькофильным, сидерофильным, литофильным и циклическим элементам. По А. И. Перельману (1979), оно относится к «типичным анионогенным элементам», хотя в своем главном рудном минерале — касситерите и во многих сульфидных соединениях — олово типичный катион.

Сидерофильное свойство у олова выражено сравнительно слабо, хотя в метеоритах его в 7—8 раз больше кларка. В изверженных породах оно тяготеет к темноцветным минералам, которые являются его концентраторами и носителями. В последние годы установлены многочисленные интерметаллические соединения олова с платиной и палладием, характерные для месторождений, возникших в основных и ультраосновных породах (медно-никелевые и др.), что также указывает на его сидерофильность (по прямой связи с элементами платиновой группы). Благодаря сидерофильности значительная часть олова рассеяна в породах, а меньшая находится в локальных концентрациях.

Литофильное свойство у олова выражено наиболее резко, как в состоянии рассеяния в породах, так и в концентрации. Более чем из 20 кислородных соединений олова только один касситерит имеет огромное промышленное значение во всем мире. Касситерит — концентратор или носитель таких элементов-примесей как Та, Nb, Sc, In и Ga. Он весьма устойчивый минерал россыпей, из которых добывается во многих районах мира, особенно в Тихоокеанском оловорудном поясе. Остальные кислородные формы нахождения олова встречаются редко, практического значения почти не имеют. Отметим, что нередко олово, оказавшееся в виде элемента-примеси в сульфидных минералах, при их метаморфизме в приповерхностных условиях переходит в кислородные соединения, а при отсутствии кислорода — в самородное состояние. В состоянии рассеяния олово обычно находится в оксилах, силикатах и алюмосиликатах.

Халькофильное свойство для олова не менее характерно, чем литофильное. Из многочисленных сернистых соединений, число которых с каждым годом увеличивается, наиболее распространены станнин, франкеит, тиллит, станноидит и др. Помимо собственных минеральных видов олово в сульфидных месторождениях рассеяно во всех сернистых минералах, концентраторами и носителями которых обычно являются сфалерит и халькопирит, обладающие структурой, близкой к станнину, а также блеклым рудам. В крупных районах с сульфидным оруденением все олово рассеяно в главнейших рудных минералах, что не позволяет ему обособиться в виде собственных концентраций. Следует полагать, что подобного халькофильного олова по общим запасам, вероятно, не меньше, чем в виде месторождений касситерита.

В последние 25—30 лет подтвердились предсказания С. С. Смирнова (1937) о значительно большем значении место-

рождений с халькофильным оловом, чем это считалось ранее. Оказалось, что если оловорудные месторождения в верхних частях (до 300—500 м) представлены касситеритом (иногда деревянистым оловом), то с глубиной увеличивается количество его сернистых соединений, имеющих промышленное значение. Естественно, что только за последние 10—15 лет установлены многие сернистые соединения олова, среди которых имеются как простые (берндит, отеманит), так и сложные сульфиды — моусонит, окартит, станноидит, хемусит, станознаргит и многие другие. Самым необычным для олова оказалось его тяготение к наиболее низкотемпературным близповерхностным золоторудным месторождениям Узбекистана, в которых только в последние годы выявлены новые минералы (курамит, мохит, чаткалит и др.), встреченные одновременно в нескольких объектах (Генкин и др., 1984). Обнаруженные в пределах региона одинаковые минералы и их парагенезисы в золоторудных объектах, расположенных на большой площади, могут свидетельствовать об их единстве по рудообразующей системе. Следует полагать, что в единых рудообразующих системах, содержащих олово и сульфидную серу, нижние горизонты будут представлены сернистыми соединениями всех металлов и олова, которые с глубиной сменяются на смешанные сульфидно-окисные руды (с касситеритом), а верхние состоят из окисных минералов. Эта зональность в изменчивости свойств олова в пределах одной системы должна быть характерна для многих других элементов, что необходимо учитывать при оценке перспективности месторождений и рудных полей на глубину.

Биофильное свойство у олова выражено слабо, хотя, по В. И. Вернадскому (1909), оно отнесено к циклическим или органогенным элементам. Содержание олова в породах, обогащенных органическим веществом, сравнительно низкое, однако способствует его рассеянию в породах, а при благоприятных сочетаниях факторов могут создавать и концентрации. В последние годы появляются указания на наличие повышенных содержаний олова в связи с органическим веществом в породах.

Нейтральное свойство у олова проявляется слабо, однако имеются природные системы, в которых возникает самородное олово. К таким системам относятся россыпи, прожилково-жильные тела, изверженные породы различного состава (траппы, аляскиты, сиениты, гранит-порфиры и др.). Обычный парагенезис самородного олова — самородное железо, алюминий, кадмий, цинк, медь, осмистый иридий, касситерит, корунд, пирит, галенит и др. (россыпи), халькопирит, молибденит, апатит, флюорит, магнетит, ильменит, сфен, свинец и др. (прожилково-жильные тела), настуран, кальцит, гематит, пирит, халькопирит, борнит, халькозин, ковеллин, сфалерит и др. (в глинистых сланцах). Интерметаллические соединения олова с элементами платиновой группы, характерные для медно-никелевых месторождений, тяготеющих к ультраосновным породам, также являются проявлением его

нейтральных свойств. Самородное олово фактически распространено более широко, чем предполагалось ранее, оно возникает и сохраняется в различных условиях. Возможно, существуют системы, в которых самородное олово может создавать локальные концентрации.

Галогенофильное свойство у олова выражено слабо. Устойчивые галогениды олова пока неизвестны. В этих условиях оно легко растворимо и мигрирует, что приводит к его рассеянию. Сравнительно легко разлагаются сернистые соединения олова с переходом в хлоридные растворимые формы.

Гидрофильное свойство у олова проявляется в малой устойчивости сернистых соединений. При разложении сульфидов только малое количество олова попадает в раствор, тогда как значительная часть его остается в виде окислов (касситерит, деревянистое олово) и гидроокислов металлоидного характера. Таким образом, при окислении сульфидов олово частично оказывается в растворе и мигрирует.

Атмофильное свойство для олова также мало характерно, хотя имеются сочетания благоприятных факторов, приводящих к его улетучиванию в атмосферу. К таким процессам относятся сгорание каустобиолитов, сульфидных (колчеданных) руд и др. Это свойство приводит к рассеянию олова в природе.

Германий. В земной коре представлен пятью стабильными изотопами, распространенность которых следующая (%): 70—20,52; 72—27,43; 73—7,76; 74—36,54 и 76—7,76. Протоизотопом является изотоп 72.

Кларк германия в земной коре составляет всего 1,4 г/т. Среднее содержание его в метеоритах—10 г/т, а в изверженных породах от ультраосновных до кислых оно колеблется от 1 до 1,5, а в осадочных—2 г/т. В различных геохимических классификациях германий по свойствам относится к различным группам или классам элементов: по В. М. Гольдшмидту (1924)—к халькофильным, В. И. Вернадскому (1934)—к циклическим элементам, по А. И. Перельману (1979)—типичный анионогенный элемент и т. д.

Для германия, как и для олова, весьма примечательна эволюция в изменчивости геохимических свойств от сидерофильности в месторождениях железа с возрастом более 1,5—2 млрд. лет к халькофильности в сульфидных месторождениях нижнего палеозоя (500—600 млн. лет) до его биофильности в месторождениях каустобиолитов молодого возраста (мезозой-кайнозойского времени) (Гинзбург, 1985). Эта изменчивость проявления геохимических свойств германия—естественное следствие эволюционной направленности природных процессов в их естественно-исторической последовательности—от сидерофильности в начале возникновения твердой земной коры через литофильные, халькофильные к биофильным.

Сидерофильное свойство у германия проявлено резко как для состояния рассеяния, так и в концентрациях. Об этом сви-

детельствует его кларк в метеоритах, составляющий более 7, а также тяготение к элементам семейства железа в породах и рудах. Известны крупные концентрации германия в древних месторождениях железа.

Литофильное свойство у германия особенно резко выражено для состояния рассеяния в породах, где он находится в кислородных соединениях.

Халькофильное свойство проявлено у германия очень резко и в рассеянии и в концентрации. В рассеянии он находится в виде примеси во всех акцессорных сульфидных минералах в различных породах. Особенно повышенные содержания при этом отмечаются для сульфидов стратиформных свинцово-цинковых месторождений и рудопроявлений. Наиболее высокие содержания германия известны для подобных месторождений нижнего палеозоя. Из минералов-концентраторов следует отметить сфалерит и халькопирит. В настоящее время известны многие халькофильные соединения германия — аргиродит, канфильдит, германит и др., однако практическое значение имеют, в основном, его минералы-концентраторы и носители, из которых он извлекается.

Биофильное свойство для германия — одно из важнейших как в состоянии его рассеяния в породах, обогащенных органическим веществом, так и концентрации в месторождениях каустобиолитов, особенно молодого возраста. При этом для германия, так же как и рения, отмечаются определенные геохимические провинции, в которых сами породы от наиболее древних (нередко с докембрия), до наиболее молодых (третичного и моложе). Средняя Азия является подобной геохимической провинцией и на рений, и на германий в связи с органическим веществом. При этом породы каждого последующего геологического периода унаследованно обогащены этими элементами. Например, породы, начиная с докембрия, где рений с германием находятся в органическом веществе, и кончая наиболее молодыми образованиями (горючие сланцы третичного возраста Западного Узбекистана и бурые угли юрского возраста в Восточном), обогащены этими элементами. При этом и сульфидные месторождения, возникающие в этих провинциях, также обогащены рением и германием в значительной степени. Однако при эксплуатации и сжигании этих полезных ископаемых (особенно углей и горючих сланцев) следует учитывать их способность к улетучиванию, что приводит к потерям.

Нейтральное свойство для германия мало характерно, однако его нахождение в металлической фазе метеоритов может указывать на его атомарное, т. е. самородное состояние. В породах и рудах самородный германий пока не обнаружен.

Галогенофильное свойство у германия также выражено слабо, так как пока неизвестны его галогениды, которые, возможно, легкорастворимы.

Гидрофильное свойство германия проявляется в его

осаждении из растворенного состояния органическим веществом и сернистыми соединениями. Из зон окисления сульфидных месторождений и из кор выветривания германий выносятся в растворенной форме.

Атмосфильное свойство проявляется у германия очень интенсивно, особенно при естественном сгорании каустобиолитов и колчеданных руд, а также в результате сжигания углей, сланцев, нефти и т. д. При этих процессах почти весь германий переходит в газовую форму и попадает в атмосферу, из которой затем с атмосферными осадками вновь оказывается в породах Земли.

ЭЛЕМЕНТЫ, ТЯГОТЕЮЩИЕ В КОНЦЕНТРАЦИЯХ К СИЛИКАТНЫМ ПОРОДАМ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

К силикатным породам или их контактам с карбонатными приурочены концентрации многих генетических типов месторождений — золота и серебра, меди и молибдена, титана, фосфора, хрома, кобальта, никеля, элементов платиновой группы и редких элементов. Для образования их концентраций необходимо наличие силикатных пород определенного состава, специализированных на содержание тех элементов, концентрации которых могут возникнуть именно в этих породах в результате различных метасоматических процессов. Не случайно поэтому, что медно-никелевые месторождения находятся в породах, потенциально обогащенных никелем, кобальтом, медью и другими элементами, т. е. в породах ультраосновного или основного состава. Характерно также, что месторождения золота и серебра находятся только в тех вмещающих силикатных породах, которые были ими первоначально обогащены. В каждом из подобных примеров устанавливается определенная преобладанность состава руд от содержания этих же элементов во вмещающих породах — от количественных соотношений пар элементов в породах, метасоматитах и рудах до общей специализации пород и руд.

Кремний и алюминий

Эти элементы являются важнейшими во всех геохимических процессах, протекающих в силикатных породах. По распространенности они после кислорода резко преобладают над всеми остальными элементами и поэтому все процессы, предшествующие оруденению и сопровождающие его, особенно метасоматического характера (почти все «заци»), идут с участием кремния и алюминия. Эти элементы не менее активно участвуют и в изменениях карбонатных пород (скарнирование, амфиболитизация, серпентинизация и др.), которые также нередко предшествуют оруденению. Их совместное нахождение в породах (особенно изверженных) привело В. И. Вернадского (1934) к представлению о существова-

нии устойчивого каолинового ядра, в которое алюмосиликаты переходят при разрушении. В алюмосиликатах (полевые шпаты) каждый четвертый атом кремния в кремнекислородных тетраэдрах замещен алюминием. При разложении алюмосиликатов избыточная часть кремния (до 30%) освобождается с образованием различных форм свободного кремнезема, а алюминий в виде каолинового ядра сохраняется на месте. Считалось, что отделение алюминия от кремния в каолиновом ядре возможно только при участии микроорганизмов в процессах образования кор выветривания. Геохимическая роль и значение кремния и алюминия почти во всех процессах, происходящих в земной коре, столь огромны, что, вероятно, именно они являются определяющими в различных природных физико-химических системах. Даже в классификациях изверженных пород их разделение обычно проводится по содержанию кремнезема — от наиболее бедных ими ультраосновных пород (менее 40—45%) до резко обогащенных кремнеземом наиболее кислых (более 70%). Кремний и алюминий в породах и минералах обычно находятся совместно с кислородом и щелочами, при этом решающая роль принадлежит кислороду, который, по выражению В. И. Вернадского (1934), как «геохимический диктатор» приспособил к себе все те элементы, которые находятся вместе с ним в единых кристаллических структурах. Кремний и алюминий обладают разнообразными геохимическими свойствами, которые они проявляют в различных природных системах. В связи с тем, что кремний составляет основу силикатных пород, от его участия и активности в значительной степени зависят многие особенности, приводящие к концентрациям большого комплекса рудообразующих элементов — золота, серебра, меди, молибдена, железа, никеля, кобальта и др.

Приводим геохимические свойства кремния, алюминия, натрия и калия в природных системах.

| Элемент | Сидерофильная | Литофильная | Халькофильная | Биофильная | Нейтральная | Галогенофильная | Гидрофильная | Атмофильная |
|----------|---------------|-------------|---------------|------------|-------------|-----------------|--------------|-------------|
| Кремний | +++PK | +++PK | ++PK | +++PK | ++PK | +PK | +++PK | +PK |
| Алюминий | ++PK | +++PK | +PK | +++PK | ++PK | ++PK | ++PK | +PK |
| Натрий | +PK | +++PK | ++PK | +++PK | +PK | +++PK | +++PK | +PK |
| Калий | +PK | +++PK | ++PK | +++PK | +PK | +++PK | ++PK | +PK |

Кремний. В земной коре представлен тремя стабильными изотопами, распространенность которых следующая (%): 28—91,21; 29—4,70 и 30—3,09. Протоизотопом является изотоп 29.

Распределение кремния в земной коре и породах следующее (%): кларк в земной коре—29,5; в метеоритах (каменных)—18,0; в ультраосновных породах—19,0; в основных—25,0; средних—26,0 и кислых—32,3; в осадочных—23,8. В связи с тем, что кремний в природных системах почти всегда находится совместно с кислородом в виде кремнезема, то для перевода содержания

кремния на кремнезем необходимо умножить ее на 2,1. По существующим геохимическим классификациям элементов кремний относится: по В. М. Гольдшмидту (1924) и Е. Садецки-Кардошу (1952) к литофильным, по В. И. Вернадскому (1934) — к циклическим, по А. Е. Ферсману (1933) — к элементам кислых и средних магм, по А. И. Перельману (1979) — к типичным анионогенным элементам.

Фактически кремний обладает и многими другими геохимическими свойствами в различных природных системах. Особенно велико значение кремнезема как главнейшего порообразующего компонента в процессах миграции, а затем локализации многих ведущих рудообразующих и редких элементов. При этих процессах совместно с кремнеземом решающую роль играют щелочные элементы — натрий и калий, которые способствуют растворению и выносу из пород золота и некоторых других элементов. Не случайно поэтому, что почти все золото в природных эндогенных концентрациях находится в массе свободного кремнезема — опала, халцедона и кварца, представленных в виде метасоматитов или жильных образований, а также в самих силикатных породах или их минеральных телах — с волластонитом, турмалином и др. Перейдем к систематическому рассмотрению геохимических свойств кремния.

Сидерофильное свойство кремния выражается в его связи с элементами семейства железа и нахождением в каменных метеоритах, в которых его содержание близко к ультраосновным породам. Широко известны карбиды кремния, которые также свидетельствуют о его сидерофильности.

Литофильное свойство кремния — главнейшее по значимости, так как почти весь кремний в земной коре связан с кислородом и находится в виде кремнекислородных тетраэдров. Из соединений кремнезема с различным его содержанием — от наиболее бедных ортосиликатных, через метасиликатные до наиболее обогащенных им полисиликатов (полевые шпаты) последние, как породы с избыточным количеством кремнезема легче всего подвергаются процессам изменения. Одно из наиболее распространенных метасоматических изменений подобных пород — серицитизация полевых шпатов (главным образом, от средних до основных плагиоклазов). Данный процесс протекает с активным участием щелочей, которые переводят часть кремнезема в растворимые формы нахождения ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и др.) с миграцией его в соседние участки. Таким образом, возникают мощные зоны серицитизированных пород с кварцем, завершающиеся отложением избыточного свободного кремнезема в виде различного типа кварцитов, а также огромных скоплений опала, халцедона и кварца в виде жильных образований. Вместе с кремнеземом в щелочной среде из породы частично выносятся и рудообразующие элементы, из которых наиболее интересно здесь золото. По мере выноса из породы кремнезема вместе с золотом, содержание которого в силикатной

системе в среднем обычно не превышает $0,0X—0, X$ г/т (при условии, что вмещающие силикатные породы являлись потенциально золотоносными, т. е. содержали его от 2—3 до 5—10 кларков), образуются золотосодержащие силикатные системы. После установления во всей этой природной системе динамического равновесия (между твердой, жидкой и газообразной фазами) начинается процесс кристаллизации и затвердевания. Он идет от периферии системы к ее центральным частям, а не наоборот, как это считалось ранее. При этом в зависимости от масштабности самой системы она в процессе становления и, особенно, старения может спонтанно разделиться на обособленные участки, в каждом из которых кристаллизация и затверждение происходят по той же схеме, т. е. от периферии к центру.

Классический пример образования подобных систем — золотоносная Материнская жила в Калифорнии (США), которая протягивается почти на 208 км. Хотя вся эта система в процессе становления была единой, фактически в момент старения она превратилась в локализованные линзообразные кварцевые тела различной протяженности, мощности и глубины. Часть этих линзообразных тел оказалась с промышленным содержанием золота. Объем подобных золотоносных кварцевых тел от общего объема свободного кремнезема в системе в целом не может превышать 5—10%. В отличие от золотосодержащих участков основная масса свободного кремнезема золота практически не содержит ($0,0X—0, X$ г/т). В этой огромной по масштабам единой рудообразующей системе единственный компонент — это свободный кремнезем (кварц, опал и т. д.) и золото. Естественно, что золото, составляющее на всю массу кремнезема всего около $0,0X$ г/т, не могло быть привнесено в готовом виде из неведомого источника. Для свободного кремнезема, освободившегося из вмещающих гранитоидных пород в процессе их серицитизации, источником были сами вмещающие породы.

Аналогичные по механизму и химизму образования, но значительно меньшие по масштабам имеются в СССР. Здесь, в пределах единой мощной кварцевой жилы, протягивающейся на несколько километров, имеются гнезда или бананцы с содержанием золота до 1000 г/т и более. Наиболее характерно, что эти гнезда с золотом располагаются по простираанию кварцевой жилы на определенных расстояниях друг от друга. При этом от каждого такого гнезда или центра содержания золота во все стороны постепенно убывают до $0,0X—0, X$ г/т, а затем вновь увеличиваются вплоть до следующего гнезда. Примечательно, что с увеличением содержания золота в свободном кремнеземе от периферии каждого участка к его центральной части резко изменяются его физико-химические особенности — от обычного кварца до типичного агатовидного кремнезема с тонкополосчатой текстурой. Золото в таком кремнеземе представлено в виде субмикронных выделений размером $0, X—0,0X$ микрон, т. е. фактически образова-

лось при затвердевании, а не кристаллизации последней части кремнезема с коллоидными частицами золота. Об этом свидетельствует следующее: а) метаколлоидный кремнезем с максимальной концентрацией золота находится в центральных частях отдельных участков кварцевой жилы; б) размер золотин отвечает размеру коллоидных частиц золота; в) тонкополосчатая агатовидная текстура указывает на его затвердевание из коллоидного состояния; г) в случае перехода частицы золота в коллоидное состояние оно вновь отлагается на месте, но уже укрупненное. Такое вторичное золото находится обособленно и другими минералами не сопровождается.

Таким образом, подобный процесс высвобождения кремнезема вместе с частью золота из пород затем приходит в состояние равновесия, когда в силикатной системе, почти независимо от ее масштабов, начинается процесс кристаллизации. Силикатная система первоначально была представлена в форме легкорастворимых метасиликатов щелочей ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и др.), которая до кристаллизации должна распаться на $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}(\text{OH})$. В начале процесса кристаллизации щелочи отгонялись внутрь кристаллизующегося участка, и это особенно не тормозило процесс образования кристаллического кварца. Однако так процесс не может протекать до конца, потому что чем больше кристаллизующегося кварца, тем больше освобождается щелочей в раствор. Отметим также, что при процессе кристаллизации из раствора кварца золото, находящееся в системе, не фиксируется в кварце, а отгоняется к ее центральной части. В резко щелочной обстановке золото переходит в форму гидроокисей $\text{Au}(\text{OH})$ и $\text{Au}(\text{OH})_3$, которые после затвердевания геля кремнезема обезвреживаются с образованием субмикронных частиц. После того как около 75—90% кремнезема выпало из системы в виде кварца, в оставшейся части системы возникли наивысшая щелочность и максимальное содержание золота. В таких условиях оставшийся коллоидный кремнезем с коллоидными частицами золота не может кристаллизироваться (этому препятствует резко щелочная среда), а вся эта масса медленно затвердевает с сохранением почти всех ее первоначальных минерало-геохимических особенностей.

В некоторых кварц-сульфидно-золоторудных месторождениях Узбекистана (Кочбулак, Каульды и др.) устанавливаются многие особенности подобного механизма образования концентраций золота в пределах тел и зон и системы в целом. В них местами возникают типичные агатовидные текстуры, в которых полоски сложены не только разновидностями свободного кремнезема, но и сернистыми минералами — пиритом, сфалеритом, антимонитом, блеклыми рудами, в которых содержатся очень высокие концентрации тонкодисперсного золота (рис. 4). Особенно характерно, что по периферии агата проходит тонкий слой опала, на котором, в свою очередь, располагается слой, местами сдвоенный, с блеклой рудой и мелкими кристаллами пирита. Детальное изучение

показывает, что тончайшая редкая вкрапленность пирита и блеклой руды находится почти в каждой полосе кварца или опала. В других образцах из месторождения Кочбулак наблюдаются не менее интересные факты, подтверждающие огромную роль коллоидных систем, особенно в завершающие стадии формирования участков, гнезд или столбов с концентрацией в них золота. При этом свободное золото, обычно первоначально субмикронное, но позже укрупненное, находится только в свободном кремнеземе, тогда как в сернистых минералах, даже при очень высоких кон-

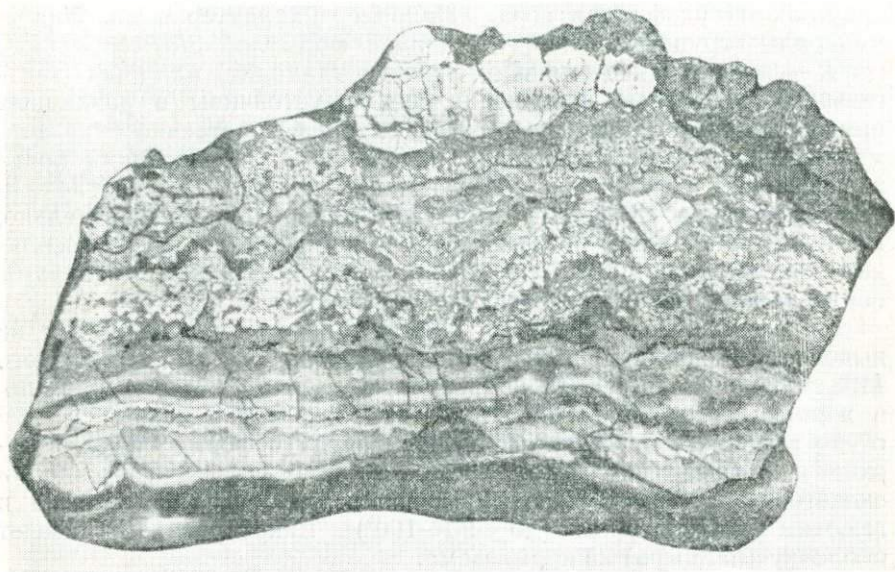


Рис. 5. Чередование полосок свободного кремнезема и мелких кристаллов пирита. Крупный кристалл зонального пирита продавливает тонкополосчатые прослойки кварца с мелким пиритом.

М-ние Кочбулак. Нат. вел.

центрациях, оно обычно невидимое (иногда видны укрупненные включения). В образце (рис. 5) наблюдается следующее: в рудной жиле висячий бок (верхняя часть образца) представлен массивным крупнокристаллическим пиритом, имеющим зональное строение (что выявляется его травлением), а вся центральная часть и лежащий бок — тонкополосчатым кварцем, в котором отдельные полоски состоят из мелкозернистого пирита. В центральной части образца среди тонких полос с мельчайшими выделениями пирита (с нарушением нескольких слоев) находится осколок крупного монокристалла пирита с той же зональностью, что в пиритах, расположенных выше. Этот осколок крупного кристалла, также травленный (около 0,8 см по ребру куба), оказался в необычном месте в связи с тем, что в момент затвер-

девания массы свободного кремнезема, внедрившейся в открывшуюся трещину, он выпал из висячего бока и продавил почти на 1 см полосу кремнезема с пиритом. Это могло произойти только при условии, что тонкополосчатая масса кремнезема с мельчайшими выделениями пиритов ко времени обрушения осколков крупных кристаллов пирита была не затвердевшей, а гелеподобной.

Халькофильное свойство у кремнезема выражено сравнительно слабо, хотя и имеются минералы и их разновидности, в которых в кристаллической структуре одновременно находятся и кремний, и сульфидная сера. Наиболее характерны из них — минералы группы гельвина с общей формулой $3R[\text{BeSiO}_4] \cdot \text{RS}$, где R — это марганец (гельвин), железо (даналит) или цинк (гентгельвин). Подобные соединения весьма устойчивы в различных природных системах от пегматитов, скарнов, собственно гидротермальных жильных образований вплоть до их образования почти в экзогенных условиях в массе талька, халцедона, переотложенных прожилков сфалерита и других минералов. Следовательно, даже такое сложное по типу химическое соединение (ортосиликат-сульфид бериллия) как гельвин имеет различные механизмы образования в необычных природных условиях.

Биофильное свойство кремния особо в литературе не выделяется, однако еще в ранних работах В. И. Вернадского (1934) отмечалась особая роль кремния. Имеется много растений и животных (особенно морских), которые накапливают в себе очень высокие содержания кремния, иногда в форме опала. Морские животные используют кремнезем из воды для создания скелетов, раковин. В настоящее время наиболее выносливые к высоким температурам (до $90\text{--}100^\circ$) микроорганизмы имеют оболочку (панцырь) из кремнезема.

Нейтральное свойство кремния установлено в последние годы, хотя возможность его существования предсказывалась ранее (Бадалов, 1972). В породах базит-ультрабазитового ряда вместе с платиноидами, самородными железом, никелем и кобальтом присутствуют самородные кремний, алюминий, хром, кадмий и другие металлы. Наиболее характерен в данном случае сам факт совместного нахождения таких элементов, как кремний, алюминий, кадмий и хром, т. е. элементов, которые ранее в таком состоянии не встречались. Все эти металлы также ранее не предсказывались и их открытие следует считать случайностью. Их нахождение в самородном виде возможно в условиях полного отсутствия в системе свободного кислорода и резко восстановительной обстановки.

Галогенофильное свойство у кремния в природных системах представлено очень слабо, хотя считается, что в газовой фазе кремний может мигрировать в виде фтористого соединения SiF_4 .

Гидрофильное свойство выражено весьма интенсивно как в эндогенных, так в экзогенных условиях, когда кремний

в легкорастворимой форме в виде его щелочных соединений легко мигрирует из вмещающих пород с образованием скопленений свободного кремнезема (метасоматиты или прожилково-жилльные тела) или выносятся из системы, попадая в реки, моря и океаны. В гидросфере среднее содержание кремния составляет всего 0,00036%. Из различных форм свободного кремнезема наиболее активные и сравнительно легкорастворимые его гидроксиды — минералы группы опала, которые широко представлены в различных природных образованиях — карбонатных, глинистых и других осадочных породах, а также в корях выветривания и вулканогенных породах (жеоды опала, агата и т. д.). Особенно широко он представлен в качестве конечного продукта затвердевания гелеподобной силикатной системы, когда образует значительные по масштабам скопления, нередко содержащие золото. Через растворимые формы свободный кремнезем иногда образует уникальные по объемам осадочные породы, состоящие из яшмы, халцедона и опала. Эти скопления представлены остатками скелетов и раковин, радиолярий, губок и диатомовыми водорослями. О масштабах таких скоплений можно судить по Новому Южному Уэльсу (Англия), где на площади более 400 км² имеются мощные пласты (до 300—600 м) таких пород, относимых к девонскому возрасту.

Атмофильное свойство у кремния выражено слабо и проявляется только в случаях его нахождения с органическим веществом, из которого при сгорании часть его улетучивается.

Алюминий. Моноизотоп, который является и его протоизотопом — 27. Распространенность алюминия в геосферах Земли и породах следующая (%): кларк в земной коре — 8,05; в метеоритах (каменных) — 1,3; в ультраосновных породах — 0,45; основных — 8,76; средних — 8,85; кислых — 7,7; в осадочных породах — 10,45. Для перевода алюминия в его окисную форму, в которой он обычно и представлен в земных условиях, необходимо приведенные данные умножить на 1,9 (перевод Al в Al₂O₃). В гидросфере алюминия 0,0001%, в биосфере — от 0,002 до 0,00005%.

По существующим геохимическим классификациям элементов алюминий относится: по В. А. Гольдшмидту (1924) и Е. Садецкий-Кардошу (1952) — к литофильному классу, по В. И. Вернадскому (1934) — к циклическим элементам, по А. Е. Ферсману (1933) — к элементам средних и кислых магм, по А. И. Перельману (1979) — к литофильным (мигрирующим и как катионы и как анионы с постоянной валентностью). Фактически у алюминия имеются и все другие геохимические свойства, которые проявляются в необычных или экстремальных природных системах.

Алюминий — один из наиболее распространенных элементов на Земле и поэтому его роль и геохимическая значимость во всех процессах, протекающих в земных условиях, несомненно

огромны. Однако из-за кажущейся химической инертности ему уделяется мало внимания. Он рассматривается только в работах литологов и специалистов по корам выветривания.

Сидерофильное свойство у алюминия выражено слабо. В метеоритах кроме шпинели имеются еще полевые шпаты и амфиболы. В ультраосновных породах наряду с самородным железом находится и самородный алюминий.

Литофильное свойство у алюминия в обычных кислородных системах — главнейшее. Почти все известные минералы, содержащие алюминий, являются кислородными соединениями — окислами, гидроокислами, алюмосиликатами, силикатами алюминия и др. (известны сотни минералов алюминия и их разновидностей). Многие из этих минералов имеют как эндогенное, так и экзогенное происхождение. Наиболее интересны для практического использования — корунд и все его разновидности — бемит, гидраргиллит, диаспор, алунит, лейцит, нефелин, дистен, шпинель и др. Литофильное свойство алюминия выражено столь резко, что он создает очень устойчивые соединения различного типа — окислы, гидроокислы, сульфаты, карбонаты, силикаты и др. Благодаря своей литофильности алюминий образует уникальные по масштабам концентрации в виде бокситов, алунитов, нефелиновых сиенитов и других минеральных образований и их парагенезисов. Окислы и гидроокислы алюминия образуются в корках выветривания или продуктах их метаморфизма при разложении различных пород с участием микроорганизмов. По мнению В. И. Вернадского, только с их помощью возможно отделение алюминия от кремния. При этих процессах алюминий из четвертной координации в полевых шпатах переходит в другие формы, накапливая огромное количество солнечной энергии, которая затем на больших глубинах в условиях метаморфизма рыхлых осадочных отложений (глинистые породы с корами выветривания) и превращения их в кристаллические сланцы высвобождается.

Весьма интересен процесс образования очень крупных скоплений алунита (с запасами многие миллиарды тонн) по вулканогенным породам (СССР, КНР и др.). Для объяснения процесса массовой алунитизации кислых (до средних по составу) эффузивных пород в качестве примеров обычно приводят сольфатарную аргиллизацию пород, связанную с вулканическими явлениями. Однако в некоторых регионах (Кармазар, УзССР) под зоной алунитизации располагается мощная зона ангидритизации, а над алунитизацией — вторичные кварциты. Ниже ангидритизированных зон в сульфатно-карбонатных породах верхнего девона находятся мощные горизонты гипса и ангидрита осадочного генезиса. В связи с этим при объяснении процессов интенсивной алунитизации вулканогенных пород обязательно выяснение вопроса об источнике сульфатной серы в огромных, фактически неисчерпаемых количествах. Следует при этом учесть,

что в эффузивной породе, подвергшейся алунитизации, на месте остаются только алюминий и часть щелочей, а все остальное из породы полностью выносится в верхние части метасоматической колонки. Если учесть огромные масштабы этих процессов, измеряемые многими кубическими километрами, то, возможно, более объективно объяснимы факты, что вокруг подобных алунитизированных зон обычно располагаются месторождения и рудопроявления золота и некоторых других элементов. Следует особо отметить, что в подобных литофильных системах отложение алунита сопровождается синхронной кристаллизацией тончайшей идеально-ограненной вкрапленности кристалликов пирита. Данное явление генетически очень близко к массовой ангидритизации различных пород, также сопровождаемой вкрапленностью пирита, что характерно для многих районов Карамазара, но особенно интенсивно проявлено в Алмалыкском районе.

Халькофильное свойство у алюминия проявлено очень слабо, однако известны редкие минералы, содержащие в себе одновременно и алюминий, и сульфидную серу.

Биофильное свойство также выражено слабо. По В. И. Вернадскому (1934), алюминий входит в группу циклических или органогенных элементов, хотя в живом веществе его очень мало. Следует полагать, что несмотря на малые содержания алюминия в живых организмах его роль в биосфере, вероятно, значительная. Возможно, что бактерии в корках выветривания используют энергию, освобождающуюся при изменении форм нахождения алюминия (из алюмосиликатов до гидроокислов).

Нейтральное свойство у алюминия официально стало известно с 1978 г. (Б. В. Олейников и др.), хотя еще раньше (в 1976 г.) он был установлен З. В. Алехиной в месторождении Хандиза (Южный Узбекистан) и представлен в виде мелких листочков в массе серицитизированной и окварцованной породы, а был опубликован позже, в 1983 (З. В. Алехина и др.). В своей «Минералогии» В. И. Вернадский отмечал, что самородный алюминий в природных условиях, вероятно, не существует.

При объяснении условий образования самородного алюминия некоторые авторы (Новгородова и др., 1983) полагают, что мельчайшие его выделения возникли в результате привноса мантийного вещества, что не увязывается с геохимией алюминия и вообще с возможностью такого влияния мантии на образования микроскопических размеров отдельных минералов. В настоящее время уже известны многие находки самородного алюминия из различных геохимических систем — в базальтах Сибири, в изверженных породах Таджикистана, в метасоматитах Узбекистана и др. Очевидно, что в каждом случае, когда самородный алюминий образуется с различным парагенезисом минералов необходимо отсутствие свободного кислорода в момент его образования. Следует полагать, что самородный алюминий значительно более широко распространен, чем считалось ранее.

Галогенофильное свойство алюминия особенно резко проявляется в эндогенных условиях при образовании криолита, топаза, скаполита и других минералов. Особый интерес с геохимической точки зрения имеет криолит, месторождения которого уже известны в различных регионах мира (Гренландия, СССР и др.), где он образуется совместно с другими фторидами.

Кроме фторидов, алюминий в экзогенном процессе (иногда и в эндогенном) находится совместно с хлором, бромом и иодом в соленосных формациях, в которых образуются концентрации минералов алюминия.

Гидрофильное свойство у алюминия проявляется сравнительно слабо, так как почти во всех процессах (как эндогенных, так и экзогенных) он относительно инертный и только очень небольшая часть его мигрирует в растворенной форме. Возможно, что часть месторождений бокситов является переотложенной из первичных кор выветривания, однако сам перенос алюминия протекал, вероятнее всего, в форме его гидроокислов, т. е. коллоидных частиц. Несомненно также, что гидрофильность алюминия способствует растворению и переносу части его как в эндогенных условиях, так и в экзогенных.

Атмофильное свойство у алюминия выражено слабо и проявляется только при сгорании органического вещества (углей, сланцев и т. д.).

Натрий и калий

Эти элементы — наиболее распространенные щелочные элементы в земной коре. Их суммарный кларк составляет 5%, что превышает кларк железа в земной коре. Почти все процессы, протекающие в силикатных породах, идут с активным участием щелочей. От количественных соотношений натрия и калия в породах зависит роль того или другого элемента в процессе. При преобладающей роли натрия над калием, что характерно, в основном, для Кармазара, направленность всего процесса натриевая, от него зависит химизм метасоматитов с образованием соответствующих типоморфных минералов. Так, в этом случае наиболее ранний процесс изменений вмещающих пород — альбитизация, а калий будет отгоняться к концу процесса, когда образуются концентрации золота в остаточных порциях твердеющего геля кремнезема, где наиболее характерным типоморфным, индикаторным минералом на завершение процесса и возможное наличие золота являются калиевые полевые шпаты — ортоклаз, но более типичен адуляр (часто обладающий розовым цветом). В этих же условиях часть свободного кремнезема завершает процесс с образованием от дымчатого до фиолетового разновидностей кварца, которые также являются весьма типоморфными для прогнозирования золотого оруденения.

Таким образом, при преобладающей роли натрия над калием процесс начинается с натриевого метасоматоза, а завершается

образованием калиевых минералов. Обратная картина наблюдается при решающей роли калия по сравнению с натрием, что характерно для Кызылкумского региона Западного Узбекистана, где процесс локализации золота завершается альбитизацией вмещающих пород.

По этой причине в зависимости от роли щелочей в рудообразующей системе в одном случае процесс будет завершаться калиевыми метасоматитами, в другом — натриевыми, хотя в обоих случаях и калиевый, и натриевый метасоматоз являются индикаторами золотого оруденения. Для натрия и калия отмечается примерно та же закономерность, что для кальция и магния. Эти пары элементов часто находятся совместно в породах и даже минералах, однако изоморфизм между ними резко ограничен. Эта особенность их поведения в природных процессах приводит к тому, что каждый элемент из этих пар стремится к созданию обособленных концентраций. Вероятно, по этой же причине имеются резко специализированные изверженные породы как натриевого ряда, так и калиевого. Каждая из таких пород образуется в необычных природных системах и фактически представлена уникальными концентрациями определенных парагенезисов элементов. Так, нефелиновые сиениты агпаитового ряда — носители огромных количеств апатитовых руд. Следует отметить также, что если в эндогенных условиях натрий и калий в породах часто находятся совместно, то в экзогенных при разрушении пород натрий в основном мигрирует в растворе до морских бассейнов, тогда как калий лишь в очень незначительной степени переносится водами на большие расстояния. Натрий и калий в природных условиях участвуют как непосредственно, так и через создание той щелочной обстановки, которая способствует осаждению одних компонентов и растворению с миграцией других.

Натрий. Моноизотоп — 23, который является и его протоизотопом. Распределение натрия в земной коре и метеоритах следующее (‰): в метеоритах (хондритах) — 0,7; ультраосновных породах — 0,57; основных — 1,97; средних — 3,0; кислых — 2,77; осадочных — 0,66, а кларк для земной коры — 2,50. В гидросфере натрия — 1,06‰; в биосфере — 0,2—0,6‰.

В существующих геохимических классификациях элементов натрий относится: по В. М. Гольдшмиду (1924) и Е. Садецкий-Кардошу (1952) к литофильным элементам, по В. И. Вернадскому (1934) — к циклическим, по А. Е. Ферсману (1933) — к элементам средних магм, по А. И. Перельману (1979) — типичный катионогенный элемент. Несомненно, что натрий кроме указанных свойств обладает и многими другими, которые кратко рассмотрим ниже.

Сидерофильное свойство у натрия проявляется слабо, хотя в основных породах с избытком железа (более 8,5‰) содержание натрия сравнительно высокое (1,97‰). В щелочных (натриевых) породах агпаитового ряда вместе с натрием находится окисное железо.

Литофильное свойство у натрия — одно из важнейших как в рассеянии, так и в концентрациях. Оно наиболее характерно для его нахождения в изверженных породах, в которых он встречается как в виде натриевого полевого шпата — альбита, так и в совместном нахождении с кальцием — в виде плагиоклазов (ряд альбит — анортит). Естественно, что чем более основные породы, особенно ультраосновные, тем в них больше анортитовой, т. е. кальциевой молекулы, чем натриевой (альбитовой).

Примечательна следующая особенность насыщенных натрием щелочных агпаитовых пород — в них все железо находится в окисной, т. е. трехвалентной форме, но не в закисной. Этот факт следует объяснить особой ролью избытка щелочей, способствующих высокой окислительной обстановке. Это можно представить себе в виде следующей схемы процесса:

$2(\text{OH}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-} + 2\text{e}^-$ т. е. при переходе гидроксила в воду образуется свободный активный ион кислорода, который и переводит все элементы в их высшую валентность. $2(\text{OH})$ можно уподобить молекуле перекиси водорода (H_2O_2), которая ведет себя аналогично гидроксилу. В щелочных системах и золото принимает трехвалентное состояние $\text{Au}(\text{OH})_3$. Большинство натриевых минералов — это кислородные соединения (их более 200).

Огромны роль и значение натрия в эндогенных процессах преобразования различных пород с возникновением метасоматитов и рудных зон. Особенно она велика в переводе кремнезема в легкорастворимые формы, что сопровождается одновременным выносом из этих же пород золота и некоторых других элементов, что подробно описано в геохимии кремния. О том, что гидротермальный раствор содержал в себе натрий, свидетельствует изучение газовой-жидких включений во многих эндогенных минералах (особенно в кварце). Содержание натрия в них иногда столь высокое, что образуются кристаллы галита (NaCl). Обращаясь вновь к щелочным агпаитовым породам, в которых натрий резко преобладает над калием, следует подчеркнуть именно эту их особенность, которая, возможно, связана с процессами ассимиляции внедряющейся магматической массой мощных соленосных отложений (возможно, на больших глубинах), в которых почти всегда натрий преобладает над калием. Почти все минералы в этих породах либо собственно натриевые, либо натрийсодержащие.

В экзогенных условиях при разрушении изверженных пород (особенно в корах выветривания) значительная часть натрия выносится в легкорастворимых формах.

Халькофильное свойство у натрия выражено относительно слабо, хотя он иногда входит в сернистые соединения. Следует ожидать, что по аналогии с калием и натрий может создавать устойчивые сульфидные формы нахождения, что вытекает из его участия во всех процессах, приводящих к сульфидному рудообразованию.

Биофильные свойства натрия выражены весьма интенсивно, так как он активно участвует в жизни животных и растений. Особенно важна роль натрия в крови человека и животных. Среднее содержание натрия в биосфере составляет всего 0,02%, однако без него многие живые организмы не могут существовать.

Нейтральное свойство у натрия может выражаться очень слабо и только в особых условиях. Возможно, что по аналогии с калием, который в хлоридных солях иногда в атомарном состоянии окрашивает соли в синий цвет, и натрий в некоторых случаях может находиться в атомарном состоянии. В обособленном виде нейтральный натрий пока в природных условиях неизвестен, что объясняется его резкой литофильностью и галогенофильностью.

Галогенофильное свойство у натрия проявлено весьма интенсивно, особенно в экзогенных системах. Однако имеется немало минеральных соединений эндогенного происхождения, в которых натрий находится совместно в единой кристаллической структуре со фтором (виллиомит, криолит и др.), хлором (содалит, скаполит и др.). Однако соединения натрия с хлором особенно широко представлены в соленосных отложениях, где он находится в основном в виде галита. Запасы галита во многих его уникальных месторождениях измеряются многими десятками миллиардов тонн.

Таким образом, галогенофильное свойство натрия способствует его фиксации и концентрации в экзогенных условиях земной коры, тогда как в эндогенных системах натрий в основном литофилен.

Гидрофильное свойство у натрия проявляется в его легкой растворимости, особенно из галогенидных форм нахождения. По распространенности в гидросфере натрий находится на четвертом месте (после кислорода, водорода и хлора), что составляет 1,035%. Растворимость соединений натрия зависит от типа его химического соединения — наиболее труднорастворимы его алюмосиликаты и силикаты, а все остальные соединения — сульфаты, карбонаты и особенно галогениды растворяются легко. Даже эндогенные соединения натрия с галогенидами — сравнительно легко растворимые, а некоторые из них (виллиомит) весьма гигроскопичны. Таким образом, благодаря гидрофильности натрий через растворимые его соединения оказывается в морях и океанах, а часть его постепенно накапливается в соленосных бассейнах.

Атмофильное свойство у натрия проявляется в природных системах с высокими температурами, особенно при сгорании каустобиолитов, когда большая часть натрия в газовой фазе улетает в атмосферу. О летучести натрия свидетельствует и то, что на поверхности Луны его всего 0,37%, что связано с отсутствием там атмосферы и гидросферы.

Калий. Представлен в природных системах в виде трех изотопов со следующей их распространенностью (‰): 39—93,10; 40—0,0118 и 41—6,88. Протонизотопом его является изотоп 39.

В геосферах и породах Земли распределение калия следующее (‰): в каменных метеоритах — 0,085; в ультраосновных породах — 0,03, в основных — 0,83; в средних — 2,3; в кислых — 3,34; осадочных — 2,28. Среднее в земной коре — 2,50. В гидросфере калия всего 0,038‰, в биосфере — 0,3, почвах — 1,36, а в золе растений — 3,0. Характерно почти полное отсутствие калия в ультраосновных породах.

В геохимических классификациях элементов калий оказался в следующих группах или классах: по В. М. Гольдшмидту (1924) — литофильный элемент, по В. И. Вернадскому (1934) — циклический, по А. Е. Ферману (1933) — элемент кислых магм, по А. Левинсону (1976) — в группе элементов макропитания растений, по А. И. Перельману (1979) — типичный катионогенный элемент.

Калий, как и все другие химические элементы, обладает и многими другими геохимическими свойствами, которые кратко рассмотрены ниже.

Сидерофильное свойство у калия выражено очень слабо, однако в среднем в метеоритах его 0,15‰, а среди минералов в метеоритах (их всего несколько) имеются сульфиды и силикаты.

Литофильное свойство у калия выражено очень резко. В этой форме он в основном рассеян в породах, особенно изверженных (наиболее кислых разностей). В эндогенных рудообразующих процессах активно участвует как в переносе породообразующих, так и некоторых ведущих рудных и редких элементов. Нередко в связи с рудообразованием создает мощные зоны калиевых метасоматитов, которые широко используются для поисков руд. Обнаружение зон калиевых метасоматитов проводится радиометрическими приборами (изотоп K^{40} распадается с образованием Ar^{40}) как наземными, так и воздушными методами поисков. Особенно характерен калиевый метасоматоз для золоторудных и некоторых других типов месторождений. При этих процессах образуются зоны ортоклазизации, микроклинизации, серпентинизации, биотитизации, флогопитизации, алунитизации. Для золотого оруденения участие калия завершается отложением адуляра, сопровождающего концентрации золота в силикатной системе (в массе свободного кремнезема). Завершение рудного процесса с концентрацией калия означает, что натрий, участвующий в этой системе, был зафиксирован в ранние стадии ее кристаллизации, т. е. калий и натрий в каждой природной системе располагаются в своих минеральных формах нахождения зонально. Известно, что все химические элементы участвуют в различных природных процессах, однако время и место их фиксации зависит не столько от них, сколько от концентраций других компонентов (особенно серы, кислорода, щело-

чей и др.). Поэтому одни и те же элементы в различных процессах ведут себя по-разному.

Калиевые метасоматиты в некоторых рудных регионах распространены очень широко, например, в Кармазаре биотитизация и микроклинитизация предшествуют медно-молибденовому оруденению в интрузивных породах и сопровождают его, флогопитизация характерна для свинцово-цинкового оруденения по карбонатным породам, а серпентинизация и алунитизация предшествуют золотой минерализации.

В экзогенных условиях калий, освобождающийся при выветривании различных, особенно изверженных пород, в большей степени, чем натрий, фиксируется глинистым веществом с образованием различных слюдястых минералов (серицит, глауконит и др.). В литофильных соединениях (обычно сульфатных) калий иногда образует и концентрации в форме лангбейнита, леонита, полигалита, каинита, а также экзогенного алунита. Имеются и другие литофильные формы нахождения калия (бораты, карбонаты, нитраты и др.).

Халькофильное свойство ранее считалось невероятным для калия, однако в настоящее время известно несколько калиевых сульфидных минералов—джерфшерит ($K_6Na(Fe, Cu)_{24}S_{26}Cl$) и расвумит ($K_4F_9S_{12}$). Возможны и многие другие сульфиды, селениды и теллуриды, которые могут образоваться в резко халькофильных природных системах.

Биофильное свойство характерно для калия, так как он активно участвует в жизни животных и, особенно, растений. В живом веществе калия 0,3%. Некоторые растения накапливают его в себе.

Для калия характерен более активный, чем для натрия, круговорот в природных процессах, особенно с участием жизни. В некоторых районах калия в почвах недостает и требуется внесение калиевых удобрений.

Нейтральное свойство у калия, также как и у натрия, представлено очень слабо. Однако в некоторых специфических условиях возможно нахождение атомарного калия. Имеются предположения о том, что синий цвет, появляющийся в толщах галита, обусловлен наличием атомарного калия.

Галогенофильное свойство—одно из наиболее характерных для калия. В виде хлоридов (сильвин, полигалит, карналлит и др.) образует крупные промышленные месторождения. Хлориды калия имеют как экзогенное, так и эндогенное происхождение. Среди эндогенных, возникших в вулканическом процессе, следует отметить каратиит ($K_4Cu_4O_2(SO_4)_4 \cdot CuCl$), обнаруженный в лаве Везувия. Хлориды калия более легко растворимы, чем соответствующие соединения натрия.

Гидрофильное свойство у калия выражено весьма интенсивно, однако несколько слабее, чем у натрия. Поэтому при равных кларках калия и натрия в земной коре (по 2,5%), в морях

и океанах их содержания составляют: для натрия — 1,035%, для калия всего 0,0387%, т. е. почти в 27 раз меньше. В соленосных отложениях мира соотношение натрия и калия еще выше. Это несоответствие в их поведении объясняется частично и тем, что, если натрий почти полностью может осаждаться в виде солей, то калий в большей своей части в морских условиях фиксируется в виде новообразованных калиевых слюд (глаукозит и др.), которые возникают как непосредственно из раствора, так и через гальмиролиз, т. е. подводное выветривание различных минералов.

Благодаря способности в большей степени фиксироваться на месте разложения калиевых минералов калий лишь частично способен мигрировать на большие расстояния, что и приводит к его отделению от натрия.

Атмосфильность у калия выражена относительно слабо, так как при сгорании органического вещества в золе значительная его часть сохраняется, а меньшая улетучивается. На поверхности Луны калия в 3 раза меньше, чем натрия (его всего 0,12%).

Титан и фосфор

Совместное рассмотрение титана и фосфора как породо- и рудообразующих элементов объясняется тем, что эти элементы находятся в максимальных содержаниях только в основных и средних изверженных породах. Кроме того, фосфор тяготеет к элементам IX изоморфного ряда В. И. Вернадского (1909), т. е. к двухвалентным Mg, Mn, Fe, Zn, Cu, Ni, Co и другим элементам, хотя в него не входит. Многие из элементов этого ряда относятся к семейству железа, куда, как известно, входит и титан.

Таким образом, фактически и титан и фосфор находятся в эндогенных природных системах в определенной зависимости от содержаний железа и магния. Ранее эти элементы совместно не рассматривались и поэтому их связи между собой оставались мало освещенными. Характерно, что в нефелиновых сиенитах содержание TiO_2 превышает кларк от 2 до 3 раз. Еще более тесная связь может быть выявлена в щелочных габброидных породах (от эссексита до турьянта), в которых среднее содержание TiO_2 составляет 1,65% (при колебаниях от 0,22 до 3,31%), а P_2O_5 — 0,9 (при колебаниях от 0,4 до 1,91%). Не менее характерны данные по щелочным базальтоидным породам (как жильным, так и по интрузивам), в которых содержание TiO_2 в среднем равно 1,9% (в пределах 0,4—10,9%), а P_2O_5 — 0,8 (в пределах 0,5—2,38%). Именно в этих породах отмечается наивысшая специализация и на титан, и на фосфор одновременно.

Приводим геохимические свойства Ti, P, Cr, V в природных системах.

| Элемент | Сидеро-фильная | Лито-фильная | Халь-ко-фильная | Био-фильная | Нейт-ральная | Гало-гено-фильная | Гидро-фильная | Атмо-фильная |
|---------|----------------|--------------|-----------------|-------------|--------------|-------------------|---------------|--------------|
| Титан | +++PK | +++PK | +PK | +PK | +PK | ++PK | ++PK | +PK |
| Фосфор | +++PK | +++PK | +PK | +++PK | +PK | +++PK | +++PK | +PK |
| Хром | +++PK | +++PK | +PK | +PK | ++PK | +PK | +PK | +PK |
| Ванадий | ++PK | +++PK | ++PK | +++PK | +PK | +PK | ++PK | ++PK |

Здесь кроме титана и фосфора, которые рассматриваются в данном разделе, приводятся также сравнительные данные по хрому и ванадию, элементам, которые в некоторых природных системах близки к титану или фосфору.

По изоморфным рядам В. И. Вернадского титан и фосфор совместно не приводятся.

Очевидно, что связь между титаном и фосфором более сложная и проходит через магний, железо, марганец, у которых, также как и у фосфора, отношение земной плотности элементов (отношение весового кларка к объемному в земной коре) к ионной составляет 0,260—0,269, т. е. это одна группа элементов.

Титан. В природных системах титан представлен пятью стабильными изотопами ($^0/0$): 46—7,93; 47—7,28; 48—73,94; 49—5,51 и 50—5,34. Протоизотопом является изотоп 48.

Кларк титана в земной коре равен 0,45 $^0/0$ (в переводе на TiO_2 это составляет 0,75 $^0/0$). В метеоритах титана в силикатной фазе всего 0,1, а в среднем в метеоритах его 0,13 $^0/0$. В лунных породах среднее содержание титана равно 5,69 $^0/0$, что в переводе на TiO_2 составляет 9,48 $^0/0$.

В изверженных породах распределение титана, как элемента (а не в виде окисла) следующее ($^0/0$): в ультраосновных — 0,013; в основных — 0,9; в средних — 0,8; в кислых — 0,23 и в осадочных породах — 0,45, т. е. среднее кларковое. Особенности распределения титана в породах аналогичны поведению кальция, т. е. в основных породах его значительно больше (в 30 раз), чем в ультраосновных, чем они резко отличаются от магния. В изоморфных рядах В. И. Вернадского (1909) титан находится в двух местах: в I ряду с алюминием, железом, хромом, марганцем, т. е. в трехвалентной форме и в XVI ряду совместно с кремнием, цирконием, оловом, марганцем и торием, т. е. в четырехвалентной форме.

В геохимических классификациях элементов титан находится: у В. М. Гольдшмидта (1924) в группе литофильных, у В. И. Вернадского (1934) — в циклической, у Е. Садецки-Кардоша (1952) — в пегматофильной, у А. Е. Ферсмана (1933) относится к элементам ультраосновных магм, у А. Н. Заварицкого (1944) — к элементам группы железа. Как видно из этого обзора, у титана проявляются различные геохимические особенности, но для различных природных систем. Отметим, что по А. Е. Ферсману титан относится к элементам ультраосновных магм, хотя именно

в этих породах его содержание наиболее низкое из всех пород (всего 0,03%).

Сидерофильное свойство у титана выражено относительно слабо, так как в метеоритах его в 3,5 раза меньше кларка земной коры. В изверженных породах содержание титана коррелируется с железом, особенно в породах габбровой и базальтовой групп, в которых на 10—12% $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ приходится около 1,4% TiO_2 , что близко к величинам отношений кларковых содержаний железа и титана в земной коре (4,65 и 0,45%). Если судить о сидерофильности элемента по его сродству также с фосфором и углеродом (в виде карбидов), как это считает В. М. Гольдшмидт, то у титана сидерофильность проявлена, но в экстремальных природных системах, где образуется соединение (Ti, Fe, V) C — хамрабаевит, установленный в Средней Азии (Новгородова и др., 1984). Следует полагать, что это свойство проявлено значительно шире, чем считалось ранее.

Литофильное свойство — наиболее характерно для титана, который при наличии кислорода (даже не в избытке), как правило, находится в виде TiO_2 , т. е. в четырехвалентной форме. В земной коре в этой форме находится не менее 80% от общего его содержания, т. е. 0,36 из 0,45%, а остальные 20% титана (около 0,09% представлены в трехвалентной форме. Отметим, что за 18 лет (с 1954 по 1972 гг.) выявлено около 50 новых минералов титана и все они относятся к кислородным соединениям (окислы, силикаты, бораты и др.). Почти каждый год открывают по несколько минералов титана, часть из которых имеет необычные (антагонистические, запрещенные или чуждые по старым представлениям) сочетания элементов.

В отличие от земных условий на Луне почти весь титан (в лунных базальтах его 11,5%) находится не в виде TiO_2 , как это часто приводится в монографиях и справочниках (Войткевич и др., 1970 и др.), а в форме Ti_2O_3 , т. е. в трехвалентной. Это объясняется тем, что на Луне отсутствуют атмосфера и гидросфера, почти нет гидроксилсодержащих минералов, многие элементы представлены в низших валентностях или самородном состоянии (железо и др.). При таких условиях титан, естественно, не может находиться в виде TiO_2 , тем более, что на Луне его почти в 10—15 раз больше, чем в земной коре.

В земной коре титан широко представлен как в собственных минеральных формах (рутил, сфен, ильменит, анатаз и др.), так и в виде примеси во многих магний-железосодержащих минералах (биотит, амфиболы, магнетит и др.). Во всех силикатных и алюмосиликатных соединениях он частично находится и в трехвалентной форме, и входит в эти минералы, замещая в них железо или алюминий. Другая часть титана замещает кремний (в гранатах с образованием шорломита). При процессах эндогенного (метасоматоз) или экзогенного (коры выветривания — наземные и подводные) разложения этих минералов он пол-

ностью высвобождается и переходит в четырехвалентное состояние (рутил и др.) — наиболее устойчивые и в некоторых случаях образующие значительные скопления в россыпях.

Таким образом, литофильное свойство титана — главнейшее как для его рассеяния в различных породах и в гидросфере, так и для образования концентраций различного генезиса (от магматогенных до осадочных).

Халькофильное свойство у титана выражено очень слабо. Устойчивые минеральные соединения с серой, селеном и теллуrom пока не установлены. Однако в условиях избытка сульфидной серы (колчеданные руды и другие концентрации сульфидных руд) титан нередко оказывается в виде примеси в сернистых соединениях, которые при изменении первоначальных условий вновь переходят в более устойчивые кислородные соединения. В этом отношении он частично является аналогом олова, которое также нередко переходит из своих сернистых форм нахождения в окисные. Следует опидать, что в природных условиях титан может создавать свои халькофильные соединения.

Биофильное свойство у титана проявляется слабо, хотя он и относится к группе слабо ядовитых элементов (Левинсон, 1976), а по В. И. Вернадскому (1934) является циклическим, т. е. активно участвует в развитии биосферы. Некоторые организмы способны использовать его из растворимых форм и таким образом концентрировать. В золе растений содержание титана составляет всего 0,1%.

Нейтральное свойство у титана в природных системах пока не выявлено, хотя оно вполне возможно в особо восстановительных условиях при отсутствии кислорода. Вероятно его нахождение в виде интерметаллических соединений совместно с железом, никелем и другими элементами семейства железа.

Галогенидное свойство у титана также проявлено слабо, так как вероятнее всего в этих формах он растворим и неустойчив в твердой фазе.

Гидрофильное свойство также выражено сравнительно слабо. В гидросфере титана очень мало — менее 10^{-7} %. Несмотря на это на дне морей и океанов в железомарганцевых конкрециях его содержание для Тихого океана составляет 0,66%, а для Атлантического — 0,8% (пределы 0,3—1,3%). Таким образом, за десятки-сотни миллионов лет титан из морской воды создает концентрации, в 1,5—2 раза превышающие его кларк в земной коре, а по отношению к воде степень концентрации увеличивается в миллионы раз. Переход титана из минеральных форм в жидкую фазу происходит через разложение и растворение его соединений. Весьма характерны в этом отношении концентрации титана в бокситовых образованиях многих регионов мира, в которых содержание титана коррелируется с ниобием и танталом, а сами бокситы при этом, как правило, являются древними корами выветривания, т. е. их вещество имеет в основ-

ном местное происхождение и концентрируется здесь же. Об этом свидетельствует и то, что в почвах, образующихся по разным породам, среднее содержание титана почти соответствует его кларку для этих же пород земной коры, т. е. равно 0,46% (при кларке 0,45%). Вероятно, миграция титана из пород очень затруднена и он только изменяет свои формы нахождения, приспособляясь к условиям.

Таким образом, несмотря на очень слабую растворимость соединений титана и крайне низкие его содержания в морской воде, а также благодаря гидрофильности, титан способен иногда к рассеянию и образованию уникальных по масштабам концентраций в железо-марганцевых конкрециях, являющихся комплексным сырьем на многие ценнейшие элементы.

Атмофильное свойство у титана проявлено слабо, но становится заметным при его нахождении и сгорании в связи с органическим веществом. Общее количество титана, переходящего в газовую фазу при сжигании каустобиолитов, весьма значительно.

Таким образом, краткое рассмотрение многих геохимических особенностей в поведении в различных природных процессах показывает, что несмотря на кажущуюся инертность, титан в некоторых системах способен как к рассеянию, так и к образованию концентраций, особенно при изменениях пород.

Фосфор. В природных системах представлен одним стабильным изотопом P_{31} , который и является его протоизотопом.

Кларк фосфора в земной коре равен 0,093%. В каменных метеоритах его 0,05, в ультраосновных породах — 0,017, в основных — 0,14, средних — 0,16, кислых — 0,07, в осадочных — 0,077%. Наиболее характерно повышенное содержание фосфора в основных и средних породах, в которых фосфора почти в 10 раз больше, чем в ультраосновных. По этой причине отнесение фосфора к сидерофильным не совсем верно, так как прямой корреляции между фосфором и железом в ультраосновных породах не отмечается.

В изоморфных рядах В. И. Вернадского (1909) фосфор оказался только в IV ряду с ванадием, мышьяком и сурьмой. В геохимических классификациях элементов фосфор относится: по В. М. Гольдшмиду (1924) — к литофильным, биофильным и частично сидерофильным, по Е. Садецки-Кардошу (1952) — к оксихалькофильным, по В. И. Вернадскому (1934) — к циклическим, по А. И. Перельману (1972) — к типично анионогенным, по А. Левинсону (1976) он отнесен к элементам макропитания, по Грину (1959) — к сидерофильным, по Реслеру, Лаанге (1965) и Шоу (1960) — литофильным, биофильным и сидерофильным.

Обзор существующих геохимических классификаций показывает, что один и тот же элемент при подходе к нему с разных позиций может относиться к разным классам или группам. При этом почти не отмечается, для какого состояния более характерно или иное свойство элемента — для рассеяния в породах

(кларках), или для его концентраций в месторождениях, для эндогенных, глубинных и высокотемпературных, или для экзогенных, приповерхностных. Фактически же фосфору в равной степени присущи (для каждой из систем отдельно) все геохимические свойства, каждое из которых проявляется в конкретных природных физико-химических условиях (системах).

Литофильное свойство фосфора — одно из главнейших для фосфора как в рассеянии, так и в концентрации, в эндогенных и экзогенных условиях. Почти все его широкораспространенные соединения в природных условиях — это большое количество фосфатов. Только за 18 лет (с 1954 по 1972 г.) установлено около 50 новых фосфатных минералов, в которых фосфор находится в соединении с такими элементами, как барий, бериллий, стронций, церий, натрий, уран, литий, алюминий, магний, марганец, торий, висмут, медь, фтор, редкие земли, свинец, калий, ванадий и др., т. е. фосфор способен давать устойчивые минеральные формы почти со всеми химическими элементами. Каждый год открывают по несколько новых кислородных соединений фосфора.

Главнейшим из фосфатных минералов, имеющих промышленное значение, является эндогенный апатит и его скрытокристаллические или аморфные разновидности в осадочных породах — фосфориты, которые местами образуют уникальные по масштабам месторождения — Хибины (нефелиновые сиениты с апатитом), Каратау и другие регионы в СССР, МНР и др. (фосфориты). Фосфор как в эндогенных, так и экзогенных условиях при образовании концентраций сопровождается большим количеством рудообразующих и редких элементов.

Халькофильное свойство у фосфора проявляется очень слабо, однако образование его халькофильных соединений, особенно сложного состава, вполне возможно (в условиях избытка сульфидной серы и отсутствия кислорода).

Биофильное свойство для фосфора в биосфере — одно из ведущих, так как он входит в 8 главных компонентов жизни (фосфор, углерод, водород, кислород, азот, сера, хлор, иод, по В. И. Гольдшмидту, а по А. Левинсону к ним еще относятся кальций, калий и магний). Если в живом веществе содержание фосфора всего 0,07%, то в золе растений оно составляет 7,0%, т. е. в 100 раз выше. Фосфор особенно крайне необходим животным, у которых скелет и зубы представлены различными фосфатами (зубы в основном состоят из апатита). По этой причине органические остатки животных в породах превращаются затем в различные типы фосфоритов, запасы которых в некоторых регионах мира уникальны. В подобных фосфоритах обычно присутствует большой комплекс сопутствующих биофильных элементов-примесей — редкие земли, уран, селен и др.

Галогенофильное свойство у фосфора представлено интенсивно, так как главный минерал фосфора — апатит, содер-

жит обычно фтор (до 4% во фторапатите) и хлор (до 7% в хлорапатите). Вероятно, наличие фтора и, особенно, хлора в больших количествах может свидетельствовать о возможном участии в процессе образования апатитоносных нефелиновых сиенитов апатитового ряда соленосных отложений, в которые наряду с натрием и хлором нередко входят и осадочные фториды (ратовкит).

Гидрофильное свойство у фосфора также выражено весьма интенсивно. Многие минералы фосфора, особенно экзогенного происхождения сравнительно легко растворимы, что приводит к образованию новых минералов. Это характерно для различных условий: в зоне окисления медных месторождений за счет разложения сульфидных соединений, а также наличия в растворенном виде фосфора (из тонкодисперсного апатита в породах), алюминия, железа и других элементов образуется элит, либетит, псевдомалахит, тагилит, халькосидерит, бирюза и др. Бирюза, как явно экзогенный минерал, образуется и в других условиях — в песчано-сланцевых породах Западного Узбекистана, где все необходимые для бирюзы элементы (медь, фосфор и алюминий), заимствуются на месте при окислении сульфидов, содержащих примесь меди (в основном пирит), растворении части фосфоритов и их метакolloидной разности — коллофана, а также пропластков бокситовых пород. Не менее характерна бирюза, образующаяся при выветривании вулканогенных пород (Унгурликан в Узбекистане, Нишапур в Иране и др.), где все необходимые компоненты при их кларковых количествах выносились из пород и при их смешении создавали бирюзу, качество которой зависит от отношения меди к фосфору и алюминию. При нормальном соотношении $\text{CuO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ как 1:3:2 получается бирюза высшего качества. Во многих же случаях либо недостает меди (вместо 9,6% ее иногда всего 2—4%), либо избыток глинозема и фосфора. В гидросфере фосфора 0,000007%, т. е. всего 0,07 г/т. Однако и этого количества фосфора в морях и океанах достаточно для живых организмов, которые накапливают его в больших количествах.

Атмофильное свойство у фосфора выражено слабо, так как даже при сгорании растений в золе его остается около 7% (при 0,07% в живом веществе). Несмотря на это небольшая часть его улетучивается, особенно на заводах, производящих сложные фосфорные удобрения.

Серебро и золото

Эти элементы в природных процессах ведут себя различно в зависимости от тех физико-химических систем, в которых оказались. Если в эндогенных процессах золото постоянно сопровождается серебром, то серебро может создавать и собственные обогащенные концентрации. В экзогенных процессах серебро и золото создают, как правило, отдельные концентрации.

Очень частое совместное нахождение при близости некоторых геохимических свойств золота и серебра приводит к их совместному рассмотрению.

По существующим геохимическим классификациям золото и серебро относятся к разным классам или группам.

| Элемент | Состояние | Сидерофильная | Литофильная | Халькофильная | Биофильная | Нейтральная | Галогенофильная | Гидрофильная | Атмофильная |
|---------|--------------|---------------|-------------|---------------|------------|-------------|-----------------|--------------|-------------|
| Золото | Рассеяние | +++P | ++P | +++P | +++P | +++P | +++P | +++P | ++P |
| | Концентрация | +++K | +++K | +++K | +++K | +++K | ++K | ++K | +K |
| Серебро | Рассеяние | +++P | +++P | +++P | +++P | ++P | +++P | +++P | ++P |
| | Концентрация | ++K | +++K | +++K | +++K | +++K | +++K | ++K | +K |

В Средней Азии имеются рудные регионы, в которых все месторождения, почти независимо от их генетических типов, золото- и серебросодержащие. Характерно, что именно в таких регионах имеются как собственно золоторудные, так и сереборудные месторождения и рудопроявления. К таким геохимическим провинциям, обогащенным и золотом, и серебром относятся Карамазар и Центральные Кызылкумы.

Устанавливается определенная зональность в распределении в рудах золота и серебра: золото тяготеет в повышенных содержаниях к более высокотемпературным месторождениям медно-порфирового типа, тогда как серебро образует концентрации в наиболее поздних минералах полиметаллических месторождений (в галените и блеклых рудах), а также в верхних частях золото-серебряных месторождений и образует собственно серебряные объекты. В пределах конкретных золотых и золото-серебряных месторождений пробность золота снизу вверх уменьшается вплоть до образования кустелита и самородного серебра.

В условиях осадочных процессов серебро обособляется от золота при участии хлора, когда серебро отлагается из раствора при смешении с хлоридными водами, а золото уходит от зоны смешения.

Серебро. В природных условиях представлено двумя стабильными изотопами — 107 и 109, распространенность которых соответственно 51,35 и 48,65%. Протоизотоп серебра — изотоп 109.

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

Геохимические свойства серебра, как и других химических элементов, со временем постепенно, а иногда и резко изменяются, особенно в земной коре, биосфере, гидросфере и атмосфере.

По существующим геохимическим классификациям элементов серебро относится к халькофильным (Гольдшмидт, 1924 и др.)

или циклическим (Вернадский, 1934) элементам. По распространенности в геосферах оно не образует ни в одной из них повышенных содержаний и поэтому занимает от 24 до 67 места, т. е. $b_{24}G_{41}M_{44}L_{67}$ (в биосфере оно 24-ое, в гидросфере — 41-ое, в метеоритах — 44-ое и в литосфере — 67-ое). Несмотря на это у серебра интенсивно выражено семь геохимических свойств из восьми.

Сидерофильное свойство у серебра более характерно для рассеяния, 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, обладая сидерофильностью, серебро может создавать повышенные концентрации в связи с элементами семейства железа в различных породах, рудах и минералах. Несомненно, что в этих природных системах должен быть резкий дефицит серы. По аналогии с сидерофильностью золота и серебро, вероятнее всего, может иметь практический интерес в месторождениях железных руд различного состава, возраста и происхождения. В рудообразующих железорудных системах следует ожидать закономерного распределения серебра в наиболее глубоких их частях, что связано с участием хлора в этих процессах (Павлов, 1971). Естественно, что в участках наиболее активного участия хлора в этом процессе серебро должно осаждаться в хлоридной форме. Об огромном участии хлора в эндогенных процессах рудообразования свидетельствует очень высокое его содержание как в жидкой, так и в твердой фазах газво-жидких включений, широко распространенных в жильных и рудных минералах многих месторождений мира.

Литофильное свойство у серебра выражено более резко как в состоянии рассеяния, так и концентрации. В этой форме серебро находится в породах, а также иногда образует концентрации в поверхностных частях эндогенных месторождений, обогащенных серебром. Серебро здесь представлено, в основном, окислами, карбонатами и сульфатами — примеси в церуссите, плюмбоярозите и других экзогенных минералах.

Халькофильное свойство наиболее характерно для серебра. Именно в этой форме находится значительная часть серебра в состоянии рассеяния в породах, особенно метаморфизованных и обогащенных сульфидами. В таких породах все серебро концентрируется в виде примеси в пирите, пирротине и других аксессуарных сульфидах. Собственные минеральные формы оно почти не образует. Возникающие во время метаморфизма (метасоматоз и обычный метаморфизм пород) зародыши метакристаллов сульфидных минералов служат 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 гадогенидной формации) находится в сульфидных формах находя-

дення — многочисленных собственных минеральных видах и их разновидностях, которые сравнительно редко имеют самостоятельное промышленное значение. В основном оно присутствует в форме различных примесей (изоморфных, изоструктурных и др.) в других сульфидах — галените, сфалерите, халькопирите и др. Основная масса мировой добычи серебра приходится на извлечение из галенита, в котором его содержание иногда достигает 5—6%, а в среднем в галенитах рудных месторождений, полей и районов составляет от 1000 до 2500 г/т. В Средней Азии такими рудными регионами являются 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.).

Различие серебра и золота по степени халькофильности в условиях их совместного нахождения в сульфидных рудах приводит в каждом случае к определенной пробности золота. Очевидно, что пробность золота будет тем выше, чем большее количество серебра будет зафиксировано в сульфидных минералах, возникших синхронно с ними. В поведении серебра в сульфидных месторождениях многих рудных месторождений намечается четкая зональность его распределения — его содержания, как правило, увеличиваются 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 халькопирите — 65 (из 20), в сфалерите — 110 (из 4), в галените — 530 (из 6). В тех же минералах, но на полиметаллических месторождениях Кургашикан и Кумышкан содержание серебра соответственно составляет (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 золото ведет себя противоположно серебру. Естественно поэтому, что к близповерхностным частям многих подобных месторождений пробность золота резко падает с образованием электрума и даже кюстелита, а среди халькофильных минералов появляются сернистые соединения серебра.

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

оно 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 его 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 (галенит, блеклые руды и др.) в высокогорных условиях (Тезкуль в Карамазаре). Оно не менее характерно в качестве продукта распада твердого раствора, когда избыток серебра освобождается из блеклых руд и галенита, особенно в близповерхностных условиях (Лашкерек, Карамазар). Местами подобное серебро образует концентрации.

Месторождения самородного серебра возникают в регионах, где отсутствует сера в рудах или ее не хватает даже для соединения с серебром. Образующиеся при этом руды представлены очень незначительным количеством сульфидов серебра, а основная его масса — 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 отдельно.

Галогенофильное свойство у серебра проявлено наиболее резко в условиях природных систем, содержащих в себе хлор. Это характерно для аридных зон, где оно 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, Алтынтопкан и другие), т. е. оно выносятся в них. 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 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 с целью обнаружения скоплений хлоридов серебра вокруг таких рудных полей, как Лашкерекское, Алмалыкское, Канджольское и др. (Бадалов, 1964).

Гидрофильное свойство у серебра проявляется 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, может способствовать выносу из пород и руд больших масс серебра, которое может быть извлечено из естественного раствора (рудничные воды — как в подземных выработках, так и карьерах) путем осаждения его галогенидами (хлором).

Гидрофильным свойством обладают, но в разной степени, 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 общее повышение пробности золота тем больше, чем меньше размеры золотин, т. е. чем больше свободная поверхность частиц, реагирующая с жидкой фазой.

Атмофильное свойство у серебра в природных условиях проявляется обычно через его легколетучие формы нахождения. Элементами, способствующими его улетучиванию, являются теллур, селен, сера, мышьяк, сурьма, ртуть и органическое вещество. 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 серебра, так же как и у многих других элементов (особенно металлов) ранее в геохимии не учитывалось.

Отметим, что в технологических процессах, особенно в металлургическом производстве, благодаря этому свойству определенная часть серебра улетучивается в газовой фазе в атмосферу.

Золото. Моноизотоп, т. е. его единственный стабильный изотоп — 197 является и протоизотопом. Кларк золота в земной коре — 0,004 г/т. В изверженных породах содержание золота не сколько увеличивается с их основностью — от кислых до ультраосновных. В каменных метеоритах около 0,17 г/т, а в железных около 1 г/т.

По существующим геохимическим классификациям элементов золото относится к различным классам или группам: по В. М. Гольдшмидту (1924) — к халькофильному классу, по В. И. Вернадскому (1934) — к благородным металлам, по Е. Садечки-Кардошу (1952) — к сидерофильной группе, по американским авторам (1969—1972) — к биофильным элементам, по А. И. Перельману (1979) — к халькофильным металлам и т. д. В геохимии золота до последнего времени самым слабым местом являлось объяснение причин его появления и образования концентрации в самых необычных природных системах. При этом многие минералоги считали золото в каждом случае наложенным на те минералы, в которых оно в настоящее время находится. Для объяснения этого выдвигались представления об антагонизме элементов или о «чуждых» и «продуктивных» ассоциациях. Таким образом, золото оказалось чуждым почти всем минералам, в которых оно находится: кварцу, арсенопириту, пириту, антимониту, шеелиту, магнетиту, халькопириту и др., что с геохимических позиций объясняется синхронностью их образования при большой изменчивости геохимических свойств. Золото обладает всеми геохимическими свойствами, присущими и другим химическим элементам, но располагает каждым из этих свойств только в конкретных природных системах. У золота известны прямые связи (в виде определенных химических или интерметаллических соединений) более чем с 20 элементами (теллур, селен, сера, серебро, ртуть и др.). Кроме того, золото при образовании своих месторождений тесно связано и с другими элементами, способствующими его концентрации (щелочи, мышьяк, органическое вещество, ванадий, бор и др.). Исходя из разнообразия геохимических свойств для золота следует ожидать установления новых, необычных для него форм нахождения, которые могут быть представлены как минералами, так и минеральными образованиями.

В поведении золота в состоянии рассеяния (кларковые) или концентрации имеются особенности, связанные как с элементом, так и состоянием самой системы. Например, форма нахождения золота в различных породах очень часто остается неясной, так как во многих случаях практически почти невозможно установить его минеральную форму. В месторождениях различных генетических типов, содержащих в себе золото, почти всегда удается установить его самостоятельные минеральные формы или минера-

лы-концентраторы и носители, в которых более детальными исследованиями выявляются его конкретные формы. Очень часто, даже при очень высоком содержании золота в том или ином сульфиде трудно обнаружить его обособления, так как его размеры обычно составляют 0,Х—0,0Х микрона.

Сидерофильное свойство характерно для золота в рассеянии и концентрации. В состоянии рассеяния золото в породах тяготеет к темноцветным и рудным минералам, содержащим железо. Известно, что в металлической фазе железных метеоритов содержание золота составляет до 1 г/т, что почти в 250 раз выше кларка.

Считалось, что сидерофильное золото типично только для рассеяния в породах. Однако исследования железных руд в последние 10—15 лет показали, что в них всегда имеется золото в содержаниях от 0,Х до 1 г/т и более. При огромных масштабах запасов железных руд даже сравнительно низкие содержания в них золота могут представить весьма значительный интерес. Все зависит только от наиболее рациональной технологии добычи и плавки железных руд, при которых извлекалось бы и золото, и другие ценные элементы (платиновой группы и др.). Золото тяготеет к железу в разных его формах нахождения от гидроокислов через окислы и сульфиды. Форма нахождения железа при этом обычно одновременно двух- и трехвалентная, что благоприятствует отложению золота из растворов. Так, золото концентрируется в аксессуарном магнетите, сопровождает образование аметиста.

Литофильное свойство у золота обычно не проявлено в ярко выраженной форме, однако в условиях концентрации, особенно в щелочных силикатных системах, золото способно находиться в форме коллоидных частиц, представленных гидроокисными соединениями $Au(OH)$ и $Au(OH)_3$. Эти формы весьма неустойчивы и при «старении» подобных систем и затвердевании геля кремнезема (обычно представленного агатовидным опалом, переходящим в халцедон и кварц) золото из гидроокисной формы переходит в самородное состояние при сохранении коллоидных размеров частиц (около 0,0Х и менее микрона). В локальных скоплениях подобных частиц золота (при среднем его содержании около 1000 г/т) оно приобретает коричневый цвет. Следует полагать, что не только в Кармазаре, где подобное золото весьма характерно для многих известных месторождений (Каульды, Кочбулак и др.), но и во многих других случаях нахождения золота в метасоматитах и прожилково-жильных образованиях свободного кремнезема (опал, халцедон, кварц и др.) золото проходило через его гидроокисные формы, т. е. обладало и литофильными свойствами.

В последнее время установлены и собственно минеральные формы золота, в которые входит и кислород — это оксидное соединение золота с предположительной формулой $(Au, Cu, Ag,$

Pb) · nTeO₂ (Сандомирская, 1983). Установление этих и других новых форм золота возможно только при наличии наиболее современных физических и физико-химических методов исследований с высокой чувствительностью и точностью способных изучать состав включений размером менее микрона.

О наличии коллоидного золота в природных системах свидетельствуют и 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 в отдельных полосках. Имеется немало примеров существования коллоидных масс кремнезема с золотом в завершающие моменты рудообразования.

Халькофильное свойство у золота выражено очень интенсивно как в состоянии растения, так и в условиях его концентрации. Оно проявляется в его способности к образованию соединений (по степени их устойчивости) с теллуrom, висмутом, сурьмой, селеном, серой, а также ожидается с мышьяком. В зависимости от сочетаний различных факторов в природных системах степень халькофильности золота может быть от очень слабой до интенсивной. Халькофильность золота выражается не только в образовании соответствующих соединений, но и в синхронности выпадения максимальных концентраций золота в моменты зарождения и роста этих соединений, особенно в условиях их роста в породах при метаморфизме, т. е. метакристаллах. Эти факты приуроченности золота к центральным зонам идеально ограненных кристаллов (для Кызылкумов — это пириты и арсенопириты) свидетельствуют не о наложении (более позднем) извне золота на уже возникшие кристаллы, а о том, что золото в виде халькофильных соединений, изоструктурных с минералом-хозяйином, сосаждается вместе с ним в виде: AuAsS, FeAuS и AuAs₂ в арсенопирите; FeAuS₂, Au₂S₃ — в халькопирите; AuS₂ и Au₂S — в пирите и других сульфидах. Во многих случаях при наличии золота в сульфидах устанавливаются прямые корреляции между содержаниями в них золота и мышьяка, что особенно характерно для золотоносных пиритов месторождений и Западного, и Восточного Узбекистана. Выявлена и обратная зависимость между размерами кристаллов и общим содержанием в них золота, количеством сульфидов и наличием золота и др. Отмечающуюся неравномерность в распределении золота в разных минералах можно объяснить исходя из различий в степени халькофильности замещаемых золотом элементов в соединениях. Золото в соединениях может играть роль либо катиона, либо аниона, что определяется концентрацией в системе компонентов, приводящих к подобному вхождению золота. Часто максимальные концентрации образует анионное золото, замещающее медь и мышьяк в халькопирите и арсенопирите, тогда как катионное золото обычно представлено более низкими содержаниями (в пирите, галени-

те, сфалерите и др.). В тех случаях, когда в золотоносной силикатной системе очень мало пирита (до 0,1%) и он является единственным сульфидным минералом, золото в очень высокой концентрации тяготеет к нему (до 1000 г/т и более). Следует полагать, что анионное золото в минеральных формах значительно более устойчиво, чем катионное. По этой причине даже при очень высоких его концентрациях в халькопирите и, особенно, арсенопирите (от 100 до 1000 г/т) оно остается в первоначальной форме, а распад его соединений происходит с большим трудом (при этом образуется субмикронная вкрапленность частиц золота, редко образующих более крупные выделения), тогда как в пирите, галените и сфалерите катионное золото легко распадается с укрупнением образующихся его выделений, которые иногда достигают 1 мм и более.

Биофильное свойство у золота выражено интенсивно, в его тяготении к органическому веществу и в состоянии рассеяния, и в условиях его концентраций. Следует особо отметить, что золото образует концентрации с органическим веществом только в тех системах, в которых наряду с золотом присутствовали мышьяк, сера, железо и некоторые другие элементы, которые после их совместного осаждения и последующего метаморфизма преобразовались до песчано-сланцевых сланцев с метакристаллами пирита и арсенопирита, являющимися минералами-концентраторами и носителями золота. По этой причине не в каждой породе, обогащенной органическим веществом, возможно высокое содержание золота. Наличие серы и мышьяка в биофильной системе способствует осаждению сложных металлоорганических соединений, а также частично в форме халькофильных образований. Несмотря на слабую устойчивость этих соединений они могут существовать длительное время, если не было резких изменений в самой системе. Выявление каждой формы нахождения золота в подобных рудах — весьма трудная задача, так как прямые методы отсутствуют, а косвенные основаны на предварительном растворении или сложной обработке, при которых первоначальные формы не сохраняются. При технологических процессах переработки руд, обогащенных органическим веществом (после их истирания до 150—200 меш), извлечение части золота затрудняется тем, что оно сорбируется этим веществом при обработке, хотя ранее могло быть вне этой связи. Таким образом, биофильность золота проявляется широко, как в Кармазаре, где оно находится в песчано-сланцевых сланцах, а также с органическим веществом в черных карбонатных породах.

Нейтральное свойство золота — одно из наиболее распространенных и в рассеянии, и в концентрации. Самородное золото очень часто является вторичным, возникшим в результате распада всех остальных его форм нахождения — сидерофильной, литофильной, но, особенно, халькофильной и биофильной. Это связано с тем, что в условиях резкого избытка кислорода, что

характерно для приповерхностных частей земной коры (до глубин примерно 1,5—2 км от современной поверхности Земли), самородное золото — самая устойчивая его форма нахождения. В этой форме она образует россыпи (от древнейших — более 3 млрд. лет до современных), имеющие и промышленное значение.

В пределах Узбекистана самородное золото возникало в разных условиях: а) из коллоидного состояния в кварцах метакolloидного происхождения; б) в сульфидных минералах в результате распада первичных халькофильных его форм нахождения; в) при окислении и разрушении различных соединений золота в коре выветривания (в том числе в зоне окисления месторождений); г) россыпное в различных осадочных породах и др. Самородное золото в зависимости от размеров частиц (от субмикронных до крупных самородков) обладает различными свойствами, из которых важнейшим является его растворимость в обычных природных растворителях — воде, слабых кислотах и щелочах, что отражается на возможности его извлечения из пород и руд.

Для самородного золота характерна одна особенность: чем крупнее месторождение, тем меньше в нем видимого золота и наоборот, что также следует учитывать при поисково-оценочных работах. Необходимо отметить также, что крупные самородки имеют, как правило, вторичное происхождение, т. е. они образовались в результате длительных процессов растворения тонкого золота и переотложения его с укрупнением размеров. Таким образом, в отвалах золотых фабрик за короткое время (5—10 лет) возникают новообразованные более крупные самородки.

Самородное золото постоянно содержит в себе серебро и некоторые другие примеси. Пробность золота определяется в основном по содержанию в нем серебра, которое зависит от многих причин: сульфидности, глубины образования и др. Одна из причин — распад различных халькофильных соединений золота и серебра, в результате чего образуются соответствующие по составу выделения золота. Так, в результате распада петцита ($\text{Ag}_3 \text{Au Te}_2$) образуется золото с пробностью всего 400—450.

Галогенофильное свойство для золота особенно характерно в условиях его миграции, так как галогениды золота — наиболее легко растворимые его соединения. В этой форме золото мигрирует как в экзогенных, так и в эндогенных условиях. О наличии подобных форм золота свидетельствуют данные по изучению газово-жидких включений в кварце, который часто сопровождает золото и при его концентрациях. Характерный пример участия хлора в эндогенных процессах выявлен в медно-молибденовых рудах Алмалыка, где еще в 1975 г. установлен новый генетический тип медного оруденения в форме валлериита, находящегося в синхронном сростании с айованитом ($\text{Mg}_4(\text{OH})_8\text{FeO} \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). В подобных рудах при наличии в них хлора полностью отсутствуют и золото, и серебро, что для серебра объясняется его осаждением несколько раньше, а для золота тем, что в хло-

ридной среде оно мигрировало дальше. Следует полагать, что галогениды в природных процессах являются главной причиной разделения золота и серебра, так как галогенидные соединения серебра наиболее труднорастворимые, тогда как для золота это легкорастворимые формы. Хлоридная форма золота может создавать локальные концентрации (в соленосных толщах).

Гидрофильное свойство весьма типично для золота, так как из всех известных форм нахождения оно в конечном счете через растворение мигрирует в моря и океаны. Помимо рассеяния гидрофильное золото может создавать и локальные концентрации, имеющие промышленное значение. Это касается, главным образом, рудничных вод в пределах золоторудных месторождений, а также небольших речек, протекающих через месторождения золота. Изучение гидрохимии золота, особенно проб воды, взятых из золоторудных месторождений, показывает, что в них в жидкой фазе в растворенном состоянии одновременно может находиться несколько форм золота—катионное, анионное, коллоидное, металлоорганическое, хлоридное и др. Обнаружить эти формы золота в воде можно специальными аналитическими методами, каждый из которых выявляет в наибольшей степени только одну из них. В месторождениях Узбекистана гидрофильное золото широко представлено и в рассеянии, и в концентрации.

Атмофильное свойство золота давно известно (Моисеенко, 1779), но в геохимии пока не учитывалось. Степень летучести золота, так же как и других элементов, определяется теми условиями, в которых оказались элементы. Особенно высокой летучестью обладают соединения золота с теллуром, селеном, ртутью, органическим веществом, мышьяком и другими элементами. В природных процессах, протекающих при высоких температурах (на больших глубинах или при естественном сгорании колчеданных руд и каустобиолитов, при вулканических извержениях и др.), значительная часть золота улетучивается, что приводит к его рассеянию в различных сферах Земли.

Медь и молибден

Эти элементы рассматриваются рядом в связи с их совместным нахождением в виде уникальных по масштабам и комплексу редких элементов-примесей медно-молибденовых месторождений, которые, как правило, тяготеют к интрузивным породам сиенит-диорит-монцонитового ряда. Геохимические свойства этих элементов, а также рения и осмия приводятся ниже.

| Элемент | Сидеро-фильная | Лито-фильная | Халько-фильная | Био-фильная | Нейт-ральная | Галогено-фильная | Гидро-фильная | Атмо-фильная |
|----------|----------------|--------------|----------------|-------------|--------------|------------------|---------------|--------------|
| Медь | +++РК | +++ГК | +++ГК | +++ГК | ++РК | ++РК | +++РК | ++РК |
| Молибден | ++ГК | ++РК | +++ГК | +++ГК | +РК | ++РК | +++РК | ++РК |
| Рений | ++РК | ++ГК | +++РК | +++РК | +РК | ++РК | +++РК | ++РК |
| Осмий | ++РК | +РК | +++РК | +РК | +++РК | +РК | +РК | +РК |

Сравниваемые элементы различаются, иногда резко, по возможностям проявления тех или иных свойств в конкретных природных системах. Эти различия, особенно в экзогенных условиях, нередко приводят к образованию обособленных концентраций каждого из них.

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

Кларк меди—0,0047%. Распространение меди в геосферах Земли неравномерное (%): 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%). Исключением являются ультраосновные породы, в которых количество меди аналогично кислым породам, т. е. равно 0,002%. Этот факт наряду с аналогичным 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 только в IX ряду вместе с магнием, марганцем, железом и цинком, т. е. тяготеет к семейству железа. Исходя из этого она должна быть в максимальном содержании в ультраосновных породах, однако фактически ее там меньше, чем в других.

Медь, несмотря на сравнительно низкий кларк, образует огромные по масштабам месторождения разных генетических типов, достигающие по запасам десятков миллионов тонн при кондициях от 1 до 0,2% в руде. В существующих геохимических классификациях элементов медь относилась в основном к халькофильным элементам (Гольдшмидт, Садецкий-Кардош и др.), хотя у В. И. Вернадского она отнесена к циклическим элементам, а биофильность ее отмечали также В. М. Гольдшмидт (1924), У. Шоу (1960) и Х. Реслер и Х. Ланге (1965). Фактически же медь, также как и все другие химические элементы, обладает, но в разной степени, всеми геохимическими свойствами.

Сидерофильное свойство у меди выражено очень резко, что проявляется не только в состоянии рассеяния, но и при образовании локальных концентраций. Так, благодаря данному свойству, содержание меди в метеоритах в 2—3 раза выше, чем в среднем в изверженных породах. В горных породах, особенно изверженных, медь тяготеет к темноцветным минералам в связи с железом. Из таких минералов важнейшим концентратором меди обычно является биотит, иногда роговая обманка и др., в которых содержание меди часто выше кларка от 10 до 100 раз. По мнению некоторых исследователей (Parry, Nackowski, 1963; Рабинович, Бадалов, 1965, 1971, 1972; Голованов, 1971 и др.), темноцветные минералы, в частности, биотит, были главным источником меди, высвобождающейся из вмещающих пород в процессе их интенсивных метасоматических преобразований.

Таким образом, сидерофильное свойство меди в состоянии ее рассеяния имеет непосредственное отношение к потенциальным возможностям горных пород для образования в них локальных концентраций, часть которых может иметь практическое значение. В связи с этим свойством медь концентрируется ($0,0x - 0,1x\%$) во многих месторождениях железа, особенно контактового происхождения (скарны и др.). Очевидно, что при огромных 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 компонентов из руд.

Литофильное свойство для меди весьма характерно как при ее рассеянии в породах и минералах, так и концентрации. В состоянии рассеяния медь находится в силикатных и алюмосиликатных минералах и окислах — это основная форма меди кларковых содержания. В состоянии 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 находится в форме своих кислородных соединений, из которых чаще встречаются малахит, азурит, хризоколла, элит и др. В зависимости от мощности зоны окисления и масштабов месторождений эти соединения литофильной меди могут иметь соответствующее практическое значение. В зависимости от эрозионного среза, климатических и других факторов мощность зоны окисления иногда достигает 150 м от поверхности и более.

Халькофильное свойство у меди проявляется очень широко и весьма интенсивно. Практически почти вся медь в промышленных месторождениях мира представлена в форме своих сульфидных соединений, из которых главнейшим является халькопирит, а борнит, халькозин, ковеллин и другие сульфиды встречаются реже.

Медь обладает столь резко выраженной халькофильностью, что в процессе метасоматоза вмещающих пород при наличии сульфидной серы она почти полностью переходит в халькопирит или другие сульфиды. Характерно, что при массовой хлоритизации средних и основных по составу изверженных пород медь, высвобождаясь из биотита и других темнопетных минералов, образует тончайшую вкрапленность сульфидных соединений, что приводит к промышленной концентрации руд прожилково-вкрапленного типа (медно-порфиновые месторождения). При зарождении кристаллов халькопирита и других сульфидов меди в рудообразующих системах, содержащих золото, последние являются ее концентраторами. При этом обычны содержания золота от 20 до 30 г/т, что соответствует для него равной с медью степени концентрации. 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 из них меди.

Не менее интересен пример тяготения эмульсионной вкрапленности сульфидов меди к железистым сфалеритам в полиметаллических рудах, где при избытке цинка по сравнению с медью раньше образуется вся масса цинковых сульфидов, к которым приурочивается почти вся имевшаяся в системах 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 приводит к более светлой ее окраске, т. е. железо при этом освобождается частично из кристаллической структуры сфалерита, где оно замещало цинк.

В случае преобладания в халькофильной системе меди над цинком возникает более ранний халькопирит с эмульсионной вкрапленностью сфалерита, т. е. обратный порядок образования минералов меди и цинка, предопределяемый их концентрациями в растворах.

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

Биофильное свойство у меди — также одно из характернейших 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 в себе медь и затем концентрировать ее при захоронении.

Таким образом возникли (и возникают в настоящее время) уникальные по масштабам месторождения комплексных по составу руд (в них медь часто является главным ценным компонентом) типа медистых сланцев и песчаников, широко распространенных в мире (ФРГ, ГДР, СССР 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 также 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, содержащих 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 заимствовалась также из органического

вещества. Медь так же, как железо, ванадий и другие элементы с резко выраженной переменной валентностью в природных системах активно участвует в жизни морских животных; в крови некоторых из них содержание меди достигает 10⁰/₀.

Нейтральное свойство у меди установлено для различных природных систем, образующих рассеяние и концентрации. Самородная или нейтральная медь возникает как в гипогенных, так и в экзогенных условиях. Для возникновения нейтральной меди необходимы отсутствие серы (сульфидной) и дефицит кислорода. Эти условия существуют: а) в излившихся породах от среднего до основного состава, в которых вкрапленность самородной меди в отдельных участках может создавать повышенные концентрации (траппы Сибирской платформы и др.); б) в метасоматитах, особенно контактового происхождения (скарны и др.); в медистых песчаниках, где медь местами является главнейшей формой нахождения (Средняя Азия, Казахстан и др.); г) в отдельных узлокалоцированных 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 образуются мелкие выделения самородной меди. При полном окислении медных руд в отдельных участках зоны окисления иногда образуются значительные массы меди (до десятков и даже сотен килограмм).

Галогенофильное свойство характерно, главным образом, для меди в состоянии рассеяния, так как ее галогенидные соединения обычно легко растворимы и в этой форме она мигрирует из пород и минералов в моря и океаны. Несомненно, что часть меди, особенно в осадочных породах молодого возраста (мезозойского и кайнозойского) первоначально находилась и находится в галогенидной форме. Вероятнее всего, это свойственно, в основном, породам соленосных формаций.

Галогенидная форма меди (атакамит, нантокит, маршит, майерсит и др.) наиболее устойчива в резко выраженных аридных условиях, когда при почти полном отсутствии атмосферных осадков возникают и становятся устойчивыми хлориды и другие галогениды меди. В 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. В морях и океанах, несмотря на сравнительно низкие содержания меди (около $3 \cdot 10^{-7}$ ‰), постоянно накапливаются многие металлы, которые образуют концентрации в виде уникальных по запасам концентраций, состоящих из марганца, железа, меди и других металлов (в виде их устойчивых форм нахождения).

На гидрофильности основаны и технологические процессы выщелачивания меди из бедных руд и осаждения затем в самородной форме (на железных стружках и др.).

Атмосфильное свойство у меди ранее не отмечалось, хотя естественно, что медь, также 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 переходит в виде газовой фазы в атмосферу. Вулканические извержения также способствуют переходу многих металлов (в том числе и меди) в атмосферу.

Через атмосферное свойство возможны локальные концентрации меди, возникшие при процессах метаморфизма 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.

Молибден. В природе представлен семью стабильными изотопами со следующей их распространенностью 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 г/т. В биосфере молибдена $1 \cdot 10^{-5}$ ‰, в гидросфере— $1,2 \cdot 10^{-7}$, 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 только в один ряд — VII, где находится 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 очень 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), хотя как и все химические элементы, молибден обладает одновременно всеми этими и другими геохимическими свойствами, присущими материи вообще, но каждое из них проявляется только в конкретных природных условиях. Ниже рассмотрим важнейшие геохимические свойства молибдена для состояния рассеяния и концентрации.

Сидерофильное свойство проявляется у молибдена в его тяготении к элементам семейства железа. В метеоритах молибдена почти в 5 раз больше, чем в породах земной коры. Характерно, что и в состоянии рассеяния молибден в породах частично нахо-

дится в темноцветных и рудных минералах. Помимо рассеяния молибден, обладая сидерофильными свойствами, 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, фактически это свойство более всего отвечает его рассеянию, тогда как в концентрациях молибден больше проявляет халькофильность, литофильность, биофильность и др.

Литофильное свойство устанавливается для молибдена как при его рассеянии в породах, так и концентрации в виде собственных кислородных соединений. В породах молибден в основном рассеян в полевых шпатах (около 80%), а остальная часть входит в виде примеси 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 встречается в кварцевых и кварц-полевошпатовых метасоматитах в парагенезисе с молибденитом, галенитом, цирконом, уранинитом и кварцем (Круглова и др., 1980).

Из кислородных соединений наиболее распространены для молибдена молибдит, повеллит, вульфенит и молибдошеелит. Последний является гипогенным и образуется в месторождениях шеелита в результате замещения в нем вольфрама молибденом. Это замещение может достигать 12—15% и представляет большую практическую ценность, так как из него 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.

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

Халькофильным свойством молибден обладает и в рассеянии, и в концентрации. Из халькофильных соединений молибдена известны сульфиды и селениды (молибденит, иордизит, кастэнит, фемолит, хемусит, дрисдаллит и др.), из которых важнейшим его концентратом в месторождениях является молибденит. Отметим, что селенид молибдена — дрисдаллит (Sech, 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 следует ожидать нахождение устойчивых теллуридов молибдена, которые по аналогии с его селенидами должны быть весьма низкотемпературными.

При сравнительно низком кларке халькофильный молибден

создает уникальные по масштабам месторождения, которые относятся к различным генетическим типам: от собственно магматогенных, грейзеновых, пегматитовых, скарновых, кварц-молибденитовых (с золотом и шеелитом), медно-молибденовых до жильно-метасоматических урановых и осадочных. Следовательно, молибденит возникает как минерал и является весьма устойчивым от максимально возможных температур 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 во все сульфидные минералы — пирит, халькопирит и др. (как в сульфидсодержащих породах, так и в сульфидных рудах).

Биофильное свойство выражается у молибдена в его очень широком распространении в каустобиолитах и 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 и флоры и др. Наиболее типичный пример первично-осадочных концентраций молибдена — медистые сланцы Мансфельда, в которых, в комплексе биофильных элементов большое значение имеет молибден (и рений). Каустобиолиты и все породы, содержащие в себе органическое вещество являются потенциальными носителями, а иногда и концентраторами, молибдена. Это относится к углям (Ангренское и др.), горючим сланцам Средней Азии и других регионов, песчано-слюдистым сланцам и другим породам независимо от их возраста.

Нейтральное свойство для молибдена не характерно, хотя в металлической фазе метеоритов его содержание повышенное (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 возможность его нахождения в необычных природных системах, в которых имеется избыток более халькофильных и литофильных металлов (концентрации урана, вольфрама, кадмия, меди и др.).

Галогенофильное свойство молибдена выражается в образовании его легкорастворимых соединений с хлором, бромом и иодом. 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 молибден способен создать концентрации в соединении с хлором (в жидкой фазе).

Гидрофильное свойство для молибдена типично, так как через растворение он переносится из пород и руд в моря и океаны, где образует концентрации 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, резко обогащенных молибденом. Это относится, главным образом, к термальным источникам. В рудничных водах молибденсодержащих сульфидных месторождений также есть молибден, который целесообразно извлекать различными осадителями. В растворенном состоянии молибден 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 и ураном в низкотемпературных условиях. В зависимости от скорости кристаллизации или затвердевания природных силикатных систем молибден, чаще всего в форме молибденита, образует кристаллические выделения. При размерах более 0,1 мм (до 20—30 и более мм) кварц остается прозрачным или белым при размерах от 0,1 до 0,001 мм он становится дымчатым, а при более мелких включениях приобретает темные цвета (до черного). Темный кварц очень часто является концентратором золота (субмикронные частицы).

Атмофильное свойство проявляется у молибдена через компоненты и химические элементы пород и руд, способствующие его улетучиванию. Активную роль в этом отношении 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.

Рений и осмий

Эти элементы приводятся совместно благодаря процессу превращения изотопа рения-187 в изотоп осмия-187, что создает иногда моноизотопную концентрацию осмия-187.

Рений как химический элемент по многим свойствам, особенно халькофильности, очень близок к молибдену и повсеместно сопровождается его в форме молибденита.

Осмий же относится к элементам платиновой группы и поэтому в основном находится совместно с ними, тяготея к интрузивным породам основного и ультраосновного состава.

Характерно, что в медно-молибденовых и скарново-медных месторождениях Средней Азии из элементов платиновой группы устанавливаются обычно платина и палладий, реже родий и иридий, тогда как осмий не встречается. Известен только один изотоп — осмий-187 из семи стабильных изотопов.

Рений. 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 0,0007 г/т. Его распределение в изверженных породах и метеоритах сравнительно равномерное и колеблется от 6,7 до $8 \cdot 10^{-8}$ %. Рений — наиболее рассеянный элемент как в породах, так и в рудах, где он очень редко образует собственные минеральные формы нахождения. В изоморфные ряды В. И. Вернадского (1910) рений не вошел, хотя хорошо известна его приуроченность к сернистым соединениям молибдена, который он замещает (до 5%). Обладая многими геохимическими свойствами, рений нередко образует необычные формы нахождения, иногда способствующие возникновению его промышленных концентраций.

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

Сидерофильное свойство у рения выражено резко и проявляется в его повышенном содержании в метеоритах (в 5 раз выше кларка), что свидетельствует о его сродстве с железом и никелем. В связи с сидерофильностью рений рассеян по породам, обогащенным 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 он находится в самородном состоянии.

Литофильное свойство у рения выражено очень слабо и поэтому в кислородных соединениях (окислах, силикатах) он встречается редко и обычно в малых количествах (до 1—2 г/т, а чаще всего 0,01—0,1 г/т). Исключением являются колумбит (2,6 г/т, по данным И. и В. Ноддак, 1935), псиломелан (до 2 г/т), вульфенит (до 11 г/т) и повеллит (до 170 г/т). Последние три минерала изучены из месторождений Алмалыкского рудного района и характеризуют зоны окисления собственно молибденового месторождения (Умбетты), либо обогащенные молибденом рудные зоны (Кальмакыр, Кургашикан и др.). В первичных рудах рений тяготеет к минералам молибдена (молибдениту), поэтому возможно, что в некоторых вторичных молибденовых минералах, возникших по молибдениту (повеллит), рений находится за счет реликтов неокисленного дисульфида молибдена. Примечательно, что литофильное свойство рения чаще всего проявляется при на-

личи молибдена. Вероятно, рений и в кислородных соединениях замещает молибден и поэтому концентрации литофильного рения следует ожидать в зонах окисления молибденовых месторождений в рениевых геохимических провинциях.

Халькофильное свойство у рения проявлено наиболее резко, особенно в условиях сульфидных систем при избытке серы и 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 всего около 110 г/т (минеральный кларк, по В. В. Иванову, 1969).

Единственный и универсальный концентратор рения в эндогенных рудах — молибденит. Содержание рения в нем зависит в основном от геохимической провинции, в пределах которой оно колеблется в широких пределах — 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), Казахской ССР (Коунрад, Бошекуль и др.), Армянской ССР (Каджаран и др.) и др. Эти районы относятся к рениевым геохимическим провинциям. В отличие от эндогенных месторождений, в которых содержание рения в молибденитах обычно более 10—100 г/т, т. е. отношение молибдена к рению чаще всего находится в пределах 60000 (при 10 г/т) — 600 (при 1000 г/т), в месторождениях иного типа (не связанных с эндогенными процессами) это отношение составляет 1:1, т. е. количество рения и молибдена одинаковое (примерно по 1 г/т в руде).

В связи с процессами превращений элементов изотоп рения-187 переходит в изотоп осмия-187. С учетом периода полураспада за 300 млн. лет при 1000 г/т рения возникает 3,5 г/т осмия-187. Таким образом, благодаря халькофильности рений обычно 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 джеккаганского типа. Наиболее вероятными устойчивыми соединениями рения следует считать — ReSe_2 и ReS_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 в себе органическое вещество. Наи-

более 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 и удоканского типов и др.

Медистые сланцы по комплексу ценнейших элементов и их формам нахождения оказались наиболее оптимальными для извлечения из них 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 извлекается. Руды этого типа по геохимической значимости элементов следует относить в первую очередь 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 халькофильных элементов представляют интерес только при их относительно молодом возрасте. Обычно наиболее богаты рением бурые угли мезозойского и кайнозойского периодов при условии их образования в пределах рениевых провинций. Примером является Ангренское месторождение бурых углей, которое находится в пределах Чаткало-Кураминской геохимической рениевой провинции. При этом устанавливаются определенные закономерности в распределении 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 их неустойчивостью и в результате различных процессов метаморфических преобразований пород переходят в новые, более устойчивые. Чаще 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. Именно это свойство рения окажется в ближайшее время самым главным, 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 условия образования его локальных концентраций в связи с железом в породах.

Галогенофильное свойство проявляется в растворимости рения в соленосных системах и рассеянии в породах.

Устойчивые галогениды рения неизвестны. В галогенидных минералах рений также не обнаружен.

Гидрофильное свойство у рения выражено очень резко. Это проявляется в том, что рений по сравнению с молибденом в жидкой фазе в большей степени способен к миграции. Рудничные воды, находящиеся в состоянии динамического равновесия с молибденовыми рудами в месторождениях, содержат повышенные количества рения. При процессах флотации молибденита выявлена интересная особенность в поведении рения — он в большей степени переходит в раствор, чем молибден. Рений в водной среде более подвижен, чем молибден, основная масса которого сорбируется глинистым веществом или отлагается в виде окислов. Именно по этой причине в результате разрушения богатых рением молибденовых месторождений и он в большей степени поступает в водные бассейны, чем молибден. Поэтому в осадочных породах при наличии в них органического вещества количественные содержания рения и молибдена оказываются очень близкими, что характерно для многих месторождений данного типа (медистые песчаники и т. д.)

Атмофильное свойство у 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) несомненно 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 шире использовать рений 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, что зависит от тех природных условий, в которых он оказывается.

Осмий. Представлен 7 стабильными изотопами, распространенность которых в земной коре составляет (%) : 184 — 0,018; 186 — 1,59; 187 — 1,64; 188 — 13,3; 189 — 16,1; 190 — 26,4 и 192 — 41,0. Протоизотопом является изотоп 188.

Осмий — один из редчайших элементов, для которого отсутствуют кларки для всех видов пород. По этой причине элементы платиновой группы (и в том числе осмий) изучаются только

в местах их локальных концентраций, где выделяются собственные минералы, минералы-концентраторы или носители этих элементов. В лабораторных условиях для осмия получены различные соединения с валентностями от 1 до 7.

Сидерофильное свойство осмия выражается в его тяготении к ультраосновным породам, в которых он находится вместе с платиной, палладием и другими элементами этой группы. Выделяются минералы осмия в результате метаморфизма пород.

Литофильное свойство у осмия выражено слабо и проявляется только в состоянии его рассеяния в породах.

Халькофильное свойство известно в виде минеральных форм нахождения. При образовании осмия-187 за счет рения-187 в кристаллической структуре молибденита он содержится, вероятнее всего, в халькофильной форме нахождения, а не атомарной.

Биофильное свойство у осмия и других элементов платиновой группы почти не изучено. Однако следует полагать, что все они концентрируются органическим веществом, как и большинство других элементов. Возможно, что по этой причине в рудах, возникших за счет пород, обогащенных органическим веществом, устанавливаются все элементы платиновой группы.

Нейтральное свойство — важнейшее для осмия и всех элементов платиновой группы. В самородной форме чаще всего представлены минералы этой группы элементов как в их месторождениях, так и в комплексных рудах.

Галогенофильное свойство осмия в природных условиях не изучалось.

Гидрофильное свойство также изучено слабо, однако можно предположить, что осмий частично переходит в раствор и мигрирует, что может приводить как к образованию его локальных концентраций, так и к рассеянию.

Атмофильное свойство у осмия и других элементов платиновой группы, вероятнее всего, проявляется при сгорании каустобиолитов.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРОДО- И РУДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В УСЛОВИЯХ ИХ ПРИРОДНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

В данном разделе с общих позиций рассматривается одна из важнейших геохимических проблем — факторы причинности совместного нахождения в концентрациях ряда парагенных комплексов породо- и рудообразующих химических элементов. Среди факторов, приводящих к совместному нахождению химических элементов, обсуждаются только геохимические, т. е. связанные со свойствами самих элементов или их изотопов. В связи с тем, что с геохимических позиций каждый минерал — лишь частная форма нахождения одного элемента или их естественных сочетаний в кристаллической структуре (параэлементы, по А. С. Уклонскому), возникновение минеральных парагенезисов

служит индикатором геохимических особенностей соответствующих природных физико-химических систем (в частном случае рудообразующих). В конечном счете химические элементы с определенными геохимическими свойствами создают соответствующие минеральные или иные формы нахождения, а не наоборот, т. е. причиной возникновения минералов служат свойства элементов, а сами элементы являются следствием существования разнообразных природных систем, в которых и протекают все химические и физические процессы в земных условиях. Даже те элементы, которые обладают близкими химическими свойствами и совместно входят в изоморфные ряды (изо- и гетеровалентные), не во всех природных системах оказываются вместе, а в некоторых случаях полностью разделяются.

Существующие представления об изоморфизме (Вернадский, 1909 и др.) и параэлементах (Уклонский, 1952 и др.) и периодическая система Д. И. Менделеева не отражают и не объясняют всего разнообразия сочетаний элементов в различных природных условиях. По К. А. Власову (1963), выявлены наиболее часто совместно встречающиеся элементы, которые почти независимо от размеров их ионов или атомов образуют единые кристаллические структуры. Возможно, не во всех случаях совместного нахождения элементов между ними существует изоморфизм, однако в каждой конкретной природной системе имеются свои особенности как в сочетаниях элементов, так и в силе связей между ними. Если же для каждого химического элемента приводить все элементы, встречающиеся с ним во всех природных условиях, то тогда изоморфные ряды станут очень широкими. Например, 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 причинности 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 отдельно выделять группы изоморфных элементов в связи с такими геохимическими свойствами как сидерофильные, литофильные, халькофильные, нейтральные и галогенофильные. В каждой из таких групп необходимо учитывать возможности изоморфизма для наиболее конкретных условий — от наиболее высокотемпературных систем (магматизм) через среднетемпературные (гидротермальные) к низкотемпературным (экзогенные процессы),

Таким образом, основное внимание будет уделено не причинам совместного нахождения рудообразующих и редких элементов, что объясняется главным образом явлениями изоморфизма (для

элементов-примесей), параэлементами (для входящих в формулу соединения) и специально рассмотрено в главе 2, а попытке объяснения совместного участия в едином природном процессе как породо-, так и рудообразующих элементов, которые столь тесно взаимосвязаны между собой от масштабности и химизма системы до его направленности, что локализация оруденения является естественным следствием или завершением его в данных конкретных условиях. При этом вмещающие породы в каждой из природных систем являются весьма активным фактором, а не только благоприятной средой для рудоотложения. Как было показано ранее, породообразующие компоненты в рудах, имеющие своим источником сами вмещающие породы, составляют для многих типов руд от 98 до 99,999%, а для некоторых элементов еще больше.

По этой причине элементы следовало бы рассматривать не раздельно, как это обычно делается, а только совместно. Нам представляется, что при подобном рассмотрении геохимии любого рудообразующего или редкого элемента возможно решение многих генетических вопросов — от источников этих элементов в рудах до выяснения причин совместного нахождения именно данного комплекса элементов. Важнейшим вопросом при таком рассмотрении окажется учет масштабности природных систем, а также химизма всех метасоматических процессов, предшествующих и сопровождающих то или иное оруденение. В связи с этим требуют генетического объяснения такие общезвестные факты, как тяготение концентраций золота к породам, обогащенным кремнеземом, органическим веществом, мышьяком, серой и некоторыми другими элементами, цинка и свинца — к магнезиальным карбонатным породам, также нередко обогащенным сульфатами (гипс, ангидрит) и органическим веществом, а меди и молибдена — к породам сиенито-диоритового ряда, потенциально обогащенным этими элементами.

Разделение рассматриваемых в работе элементов (их 24) на две большие группы (по 12 в каждой) по их тяготению к вмещающим породам определенного состава (сульфатно-карбонатным или силикатным) означает лишь преимущество этого фактора в локализации тех или иных элементов. Несомненно также, что подобное рассмотрение в каждом конкретном случае необходимо проводить с учетом полного баланса каждого участвующего в данной системе элемента, что позволит представить единую геохимическую схему — модель всего процесса. При таком геохимическом рассмотрении природных рудообразующих процессов основой должен быть сам химический элемент с присущим ему разнообразием геохимических свойств, обладая каждым из которых в конкретных природных системах, он способен создавать собственные локальные концентрации, оказываться в качестве элемента-примеси в соответствующих минералах-концентраторах и носителях, а также рассеиваться в породах и рудах по многим минералам.

Совместное рассмотрение породо- и рудообразующих элементов от вмещающих неизменных пород до локальной концентрации рудных элементов позволит с позиций системного подхода более объективно оценить значимость изучаемого объекта, а также предсказать возможность нахождения новых подобных объектов или новых генетических типов месторождений. Последнее возможно, если учитывать, что любой химический элемент, оказавшийся в необычных (или экстремальных) природных условиях, должен либо удалиться из системы, либо создать в ней свои концентрации, но в необычных по геохимическим свойствам формах нахождения. Известно, что каждая форма нахождения химического элемента соответствует определенным параметрам физико-химической системы. Поэтому для обнаружения концентраций любого элемента с необычной формой нахождения необходимо предсказать именно эту форму, а затем установить ее наличие с помощью новейших аналитических методов исследования. Каждый из существующих методов как правило рассчитан на обнаружение только одной, строго определенной формы нахождения при оптимальном содержании в пробе определяемого элемента. Наличие же в пробах неизвестных ранее форм нахождения элементов приводит к тому, что они нередко либо не обнаруживаются совсем, либо обнаруживаются с большими погрешностями. Однако имеются примеры, когда случайное обнаружение обычными методами исследований того или иного элемента в породах и рудах в конечном счете приводит к установлению нового генетического типа месторождений.

При системном подходе к изучению месторождений и рудопроявлений (их обычно от 10 до 100 раз больше, чем месторождений) в пределах конкретных рудных регионов оказалось возможным предсказание ранее неизвестных в этом регионе новых типов концентраций. Один из наиболее характерных в этом отношении рудных регионов — Карамазар. Рудный регион — это часть геохимической провинции, которая нередко специализирована на определенные элементы или их парагенетические комплексы.

Известно, что осадочные породы слагают более 10% объема земной коры; они составляют около 90% поверхности континентов. По различным подсчетам в них находится не менее 90% всей массы полезных ископаемых.

Рассматривая Карамазар с этих позиций, необходимо учитывать следующие наиболее распространенные породы, являющиеся вмещающими для различных типов оруденения: 1) потенциально золотоносные песчано-сланцевые сланцы нижнего палеозоя; 2) карбонатно-сульфатные породы девонского и карбонового возраста, вмещающие, в основном, колчеданное, полиметаллическое и флюоритовое оруденения; 3) интрузивные породы различного состава, наиболее благоприятные для кварцево-золоторудных метасоматических с шеелитом и молибденитом, для кварцево-полиметаллических жильных, медно-порфириновых и других руд; 4) вул-

каногенные породы, вмещающие кварцево-золоторудные с различной сульфидностью, полиметаллические с серебром (комплексные), редкометалльные и др.

Кроме известных в Кармазаре типов рудных месторождений в этом регионе возможны обособленные концентрации висмута, ртути, олова, сурьмы, молибдена, вольфрама и некоторых редких элементов. При подсчете баланса каждого рассматриваемого элемента в единой природной системе следует учитывать и ту его часть, особенно в приповерхностных месторождениях, которая была эродирована (с момента их образования до настоящего времени).

Для некоторых элементов в таком случае выявится дефицит, который либо пока не известен в виде генетических типов месторождений, либо представлен в необычных формах нахождения, для обнаружения которых необходимы нестандартные методы поисков с выявлением количественного распределения элементов.

В природных условиях все существующие стабильные, а иногда нестабильные изотопы находятся совместно, особенно в условиях их рассеяния, т. е. между ними нет антагонизма. В связи с тем, что концентрации элементов, образующих, как правило, комплексные месторождения, возникают за счет их обособления и локализации из состояния рассеяния, то естественно, что и в природных концентрациях в принципе не должно быть антагонизма между любыми химическими элементами. Все дело только в их геохимической и практической значимости в каждом из месторождений. Так, наличие в крупных месторождениях железных руд редких элементов даже в содержаниях, всего в 10—20 раз превышающих их кларки, может иметь огромное значение при комплексном извлечении всех ценных компонентов из руд, так как при огромных масштабах таких месторождений общее количество того или иного редкого элемента в них весьма значительно.

Поиски новых типов природных концентраций должны базироваться на разнообразии геохимических свойств каждого элемента и возможности возникновения в связи с этим новых типов соединений (в основном минеральных) с необычными для данного элемента свойствами.

Такой подход правомерен при условии, что рассматриваемый рудный регион является одной рудообразующей системой, для которой только и возможно выявление каких-либо закономерностей в поведении как отдельных элементов, так и их комплексов.

А. Е. Ферсман еще в 1935 г. писал: «Среди различных рудных районов Кармазара стоит особняком...» и далее: «Характерная для Кармазара черта — его полиметаллическость и необычная пространственная близость друг к другу разного типа месторождений. Действительно Кармазар характерен необычайным сосредоточением в одном месте мышьяка, висмута и сульфидных месторождений различных фаз единого геохимического процесса». Это было сказано более 50 лет назад, когда в Кармазаре были из-

вестны отдельные, в основном, мелкие месторождения некоторых элементов (мышьяка — в Такели, висмута — в сае Кармазар и др.). В настоящее время исходя из позиций «единого геохимического процесса», т. е. с учетом системного подхода к решению проблемы в целом теоретически в этом рудном регионе возможно предсказание новых типов природных концентраций.

Исходя из этого наиболее вероятными новыми типами концентраций элементов в регионе следует ожидать следующие.

1. По золоту: а) с сидерофильным свойством и соответственно возможны концентрации в месторождениях железа; б) с биофильным свойством возможны концентрации в породах в связи с органическим веществом (тип Карлин или «кызылкумский»). Это относится к песчано-сланцевым сланцам нижнего палеозоя, а также доломитовым породам девонского возраста, наиболее обогащенным остатками растений. Форма и сила связи золота с органическим веществом в породах зависит главным образом от степени метаморфизма пород. При этом золото от первоначальной металлоорганической формы нахождения постепенно переходит в халькофильную, а затем в нейтральную (самородную); в) с нейтральным свойством россыпное в древних осадочных породах (песчаниках девона и других более молодых породах).

2. По серебру: а) с литофильным свойством — возможные концентрации в кислородных соединениях эндогенного и экзогенного происхождения (магнетитах, гематитах, карбонатах, сульфатах и других минералах); б) с биофильным свойством — металлоорганические формы серебра в органическом веществе различных пород, в которых возможны и концентрации; в) с нейтральным свойством — в вулканогенных породах кислого состава С—Р возраста при дефиците серы; г) с галогенофильным свойством — возможные его концентрации в виде хлоридов в предгорных частях региона (вынос серебра из месторождений в виде AgNO_3 и осаждение его при смешении вод в виде AgCl).

3. По меди: с биофильным свойством — в породах, обогащенных органическим веществом, т. е. стратифицированные концентрации в различных по возрасту породах от девона до перми.

4. По ртути: образование самостоятельных концентраций ртути вокруг сульфидных месторождений.

5. По олову: а) с халькофильным свойством, особенно в мало-глубинных месторождениях золота, где отмечаются его повышенные концентрации в виде сульфидов и сложных сульфосолей; б) с биофильным свойством — концентрации олова с органическим веществом, особенно в углях.

6. По свинцу и цинку: а) осадочно-метаморфогенный тип концентраций (сумсар-калканатинский тип); б) месторождения комплексного состава — концентрации свинца и цинка в месторождениях других рудных формаций — медно-порфировых, золоторудных и др.

7. По редким щелочам: а) с биофильным свойством, т. е. их

концентрации в связи с органическим веществом в породах с возрастом от девона до перми включительно; б) с халькофильным свойством — их тяготение к сернистым минералам некоторых сульфидных руд.

8. По вольфраму и молибдену: а) с биофильным свойством — их накопление в породах, обогащенных органическим веществом, и в углях; б) комплексные шеелит-вольфрамит-молибденитовые прожилково- жильные образования с золотом; в) колчеданные руды, содержащие вольфрам и молибден.

9. По висмуту: а) с сидерофильным свойством — нахождение висмута в скарново-железородных месторождениях; б) комплексные руды — наличие висмута в медно-порфириновых, свинцово-цинковых и золоторудных месторождениях; в) с нейтральным свойством — концентрация самородного висмута в высокотемпературных образованиях региона (грейзены, пегматиты и др.).

10. По сурьме: а) самостоятельные концентрации вблизи известных сульфидных месторождений; б) комплексные — повышенные содержания в месторождениях других типов.

11. По кобальту и никелю: а) самостоятельные концентрации, особенно в связи с породами основного состава; б) комплексные руды сложного состава, в которых возможны их повышенные содержания (медно-порфириновые и др.).

Сравнительное попарное рассмотрение геохимии элементов в каждой группе (тяготеющих к сульфатно-карбонатным и силикатным породам) показало, что в них элементы тесно связаны как между собой, так и с компонентами вмещающих пород. Из шести пар элементов в каждой группе три первые пары характеризуют роль вмещающих и подстилающих оруденение пород в рудообразующих системах. К таким элементам относятся кислород и сера, кальций и магний, углерод и хлор. Эти элементы являются важнейшими во всех процессах, протекающих в сульфатно-карбонатных породах, хотя для участия некоторых из них (хлор и углерод) необходимо наличие в породах соленосных отложений, а также биоорганического углерода. Степень многих геохимических свойств у этих элементов различная, что и приводит либо к их прямому участию в процессе образования рудных зон и тел, либо к косвенному, когда элемент, участвующий в рудном процессе, почти не оставил следов. Особенно это относится к углероду и хлору, которые, хотя и часто участвуют в рудообразующей системе, однако собственных минералов, за редким исключением (графит, антраксолит и др. для углерода и айоваит, хлорапатит и др. для хлора), не образуют. Несомненно, кальций и особенно магний, как главные компоненты карбонатных пород, играют особую роль в процессах, предшествующих оруденению и сопровождающих его. Не случайно поэтому, что именно по магниезиальным карбонатным породам чаще всего образуются магниезиальные скарны, с которыми нередко связаны промышленные концентрации свинца, цинка, меди, железа и комплекса редких элементов.

Такие элементы, как железо и марганец, являются одновременно и породо- и рудообразующими. Их тяготение к карбонатным породам связано, главным образом, с их магниальностью. Именно магниальная составляющая в карбонатах содержит в качестве изоморфной примеси железо, марганец, цинк, медь, кадмий и др. Кроме того, магниальная часть доломита разлагается при более низкой температуре (на 200—250°), чем кальцитовая, что и приводит к высвобождению из нее всех рудообразующих элементов, которые затем создают свои концентрации. Железо в халькофильных системах образует наиболее ранние сульфидные соединения, при избытке серы начинающиеся с пирита (в нем серы более 53% по массе), а при ее дефиците — с пирротина. Затем железо участвует в образовании сульфидов меди, цинка и других минералов.

Особенно велика роль во всех природных процессах таких элементов, как кислород и сера, важнейших анионов-осадителей почти всех химических элементов (породо- и рудообразующих, редких и других). Хотя эти элементы должны быть в принципе антагонистами, в природных процессах они участвуют одновременно, но с разной активностью. Это связано с тем, что фактически почти любая природная система имеет как окислительные, так и восстановительные условия, которые обусловлены либо разными причинами, либо одной — химической, так как любая реакция, протекающая между разными компонентами системы, сопровождается одновременно и окислением, и восстановлением. Естественны поэтому случаи синхронного образования сульфат-сульфидных, окисно-сульфидных и других необычных минеральных парагенезисов. Имеются сотни природных соединений (минералов), в которых в единой кристаллической структуре одновременно находятся элементы в разных валентностях (железо закисное и окисное, медь одно- и двухвалентная и т. д.). Характерный пример — магнетит, образующий местами уникальные месторождения. Для объяснения условий образования подобных соединений не обязательно считать, что существовали разные источники для элемента с разной валентностью. Так, при синхронном присутствии в золотой руде одно- и трехвалентного золота предполагается (Маракушев, 1978), что трехвалентное золото было местное, а одновалентное привнесено из глубинного источника. Нам представляется, что если для золота возможно такое объяснение то оно должно быть применено и к сотням других минералов, в которых элементы находятся в разных валентностях. Однако этому противоречит сам химизм любого природного процесса, в котором одновременно имеются все условия как для восстановительных, так и для окислительных реакций. Это особенно наглядно можно показать на примере с магнетитом, который в природных условиях возникает в различных условиях — от собственно магматических до явно экзогенных, приповерхностных. Считать, что в каждом таком случае закисное железо привносилось в готовом виде извне, а окисное —

местное, нельзя, так как это геохимически не доказывается. Особенно наглядно это видно на примере темноцветных минералов изверженных пород, в которых некоторые элементы (железо, марганец, титан) находятся одновременно в двух различных валентностях. Трудно себе представить, что в магматической породе при кристаллизации в ней минералов некоторые элементы имеют разные источники. Логичнее считать, что даже в условиях кристаллизации магмы в ней имеются и окислительные, и восстановительные условия. Даже в наиболее глубинных породах — дунитах, кроме оливина (95%) и ортопироксена (2%) присутствует около 3% магнетита, т. е. минерала с двумя валентностями железа. Характерно, что именно в таких ультраосновных породах содержится максимальное количество воды — около 3%, которая, как известно, ни в один из главных минералов этих пород не входит. Вся эта вода находится в таких породах в гидроксильной форме (ОН), которая по своим геохимическим свойствам очень близка к перекиси водорода (H₂O₂), являющегося сильнейшим окислителем. Этим объясняется наличие собственно магнетитовых потоков лавы (Старостин и др., 1973).

Не менее характерным примером при объяснении некоторых природных процессов без учета геохимических особенностей поведения конкретных элементов является вывод о том, что различное содержание селена в сульфидных и сульфатных минералах двух соседних месторождений свидетельствует о различных источниках серы: для сульфидных минералов, где содержание селена более чем в 100 раз выше, чем в сульфатных, источником серы служили глубинные участки земной коры, а в сульфатах (алунит), в которых селена очень мало (менее 0,00X%), источник серы — местные породы (Шипулин, 1968). Однако при этом не учитывается, что халькофильность селена в некоторых природных системах почти в 100 раз выше, чем серы и поэтому естественно, что в сульфидах, которых в сотни раз меньше, чем сульфатов, возникают повышенные содержания селена. В связи с этим, делая генетический вывод относительно источников тех или иных элементов при образовании их концентраций или рассеяния, необходимо учитывать все разнообразие геохимических свойств не только рассматриваемых элементов, но и всего их комплекса, участвующего в конкретной природной физико-химической системе.

Парадокс в решении генетических вопросов в геологии заключается в том, что при их рассмотрении от общего к частному (от всей системы к рудной локализации) упускается геохимия элементов, которые в соответствующих условиях образуют свои концентрации и наоборот, при рассмотрении природных процессов на уровне элементов и их изотопов часто упускается масштабность и химизм той системы, частью или естественным следствием развития которой является образование этой концентрации. Поэтому решение любого генетического вопроса в геологии не должно быть общим, а должно иметь конкретный смысл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительное попарное рассмотрение геохимических свойств элементов показало, что между ними имеются как признаки сходства, так и весьма существенные различия. В некоторых случаях устанавливается большее сходство по отдельным геохимическим свойствам у элементов, расположенных в различных периодах таблицы Д. И. Менделеева, чем между элементами одного и того же периода. Из этого следует, что таблица Д. И. Менделеева не выявляет многие геохимические особенности поведения химических элементов в разнообразнейших природных физико-химических системах, каждая из которых в наибольшей степени располагает одним или двумя геохимическими свойствами. Поэтому 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.) и многое другое часто не зависят от положения элементов в таблице. Так, в настоящее время в химии стало очевидным, что любой химический элемент обладает в соответствующих природных или искусственно созданных экспериментальных системах несколькими, а иногда и всеми валентностями, присущими элементам вообще.

Несомненно также, что только детальное исследование свойств химических элементов и их изотопов в различных условиях позволят более объективно оценить их геохимическую значимость в тех или иных природных процессах (как в рассеянии, так и в концентрациях).

В каждом конкретном случае геохимическая значимость элемента (или кларк концентрации) определяется возможностью самой системы создания соответствующих устойчивых форм нахождения, которые сами являются следствием проявления определенных геохимических свойств. Выявление новых или необычных геохимических свойств у элементов — важнейшая задача геохи-

нии, так как только благодаря этим свойствам элементы способны либо концентрироваться, либо переходить в состояние рассеяния.

1. В методике геохимических исследований следует выявить качественно-количественное распределение важнейших породо- и рудообразующих элементов в единых природных физико-химических системах от начала их становления в конкретных вмещающих породах через метасоматические преобразования с учетом масштабности и химизма этих процессов до сравнительного баланса элементов (особенно рудообразующих и редких) в системе.

2. Геохимические исследования показывают, что существуют две основные причины современного распределения химических элементов в природных системах: 1) для состояния рассеяния вещества (кларки) — это гравитационные силы (центростремительные и центробежные), хотя полного разделения химических элементов по геосферам не устанавливается, так как любой из них имеется всюду, но, естественно, в разных количествах, обусловленных степенью проявления соответствующих геохимических свойств; 2) 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 обычны руды более легких металлов (железа, хрома, титана, цинка, меди и др.). Эта особенность в их поведении объясняется геохимической ролью аниона-осадителя серы, содержание которой в рудообразующих системах, как правило, закономерно уменьшается от глубоких частей до приповерхностных, что и создает условия для фиксации в этом направлении в виде устойчивых минеральных форм все более тяжелых элементов (от пирита внизу до галенита в верхних частях).

3. Основным принципом научных классификаций следует считать выявление и систематизацию всех причинностей, ответственных за появление тех или иных геохимических свойств элементов. Важнейшими факторами подобных причинностей являются природные физико-химические системы, которые зонально распределены по геосферам Земли (от центра к атмосфере) — сидерофильные, литофильные, халькофильные, биофильные, нейтральные, галогенофильные, гидрофильные и атмофильные. Каждая из этих систем располагает соответствующими для данной системы геохимическими свойствами всех элементов, оказавшихся в ней. Исходя из этого у многих химических элементов можно предсказать и такие свойства, которые ранее для них либо не были известны, либо их появление считалось невозможным. Каждое геохимическое свойство элемента может проявляться либо в виде конкретного химического соединения (сульфиды, окислы и др.), либо в определенном физическом состоянии (твердое, жидкое, газообразное и др.). Данный подход позволил автору (1961,

1970) и совместно с А. С. Поваренных (1967—1974) предсказать открытие многих новых минеральных видов и их разновидностей, часть из которых уже выявлена (самородные алюминий и хром, сульфид рения, сульфиды индия с медью и серебром, селениды золота и молибдена и др.).

4. Из рассмотрения геохимических особенностей породо- и рудообразующих элементов вытекает, что в принципе любой из них в соответствующих условиях (системах) обладает или должен обладать конкретным свойством, присущим самой системе. Даже многие породообразующие элементы способны резко изменять свои геохимические свойства и приобретать новые, даже не свойственные им с позиций прежних представлений. Именно эта изменчивость свойств у всех химических элементов является причиной ежегодного выявления десятков новых минеральных видов, часть из которых представлена необычными и даже «антагонистическими» или «чуждыми» сочетаниями. За последние 25—30 лет открыто более 1000 новых минералов и их разновидностей, которые, за редким исключением, обычно не предсказывались. Особенно наглядно это проявляется у таких рассмотренных в работе элементов, как калий, кислород, сера, натрий и др.

Несомненно также, что только детальные геохимические исследования элементов могут позволить научно обоснованно предсказывать нахождение в конкретных природных условиях строго определенных форм их нахождения. Для установления каждой новой формы 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. Необходима также 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. Нам представляется, что для достоверного установления каждого геохимического свойства элемента необходимо иметь как минимум три стандарта: с оптимальным содержанием, с более низким и более высоким (вплоть до экстремальных или ураганных). Эти стандарты создаются конкретно для каждого аналитического метода. Только при наличии подобных стандартов как для уже известных геохимических свойств элементов, так и ожидаемых возможно не только само выявление элемента с необычными свойствами, но и оценка его научной и практической значимости в настоящее время и в будущем.

5. Одним из выводов работы является также и то, что отдельное, оторванное от всей геохимической системы рассмотрение любого рудообразующего или редкого элемента нельзя считать

достаточным, особенно при решении генетических вопросов. В каждой конкретной природной системе, в которой оказался (по различным причинам) тот или иной элемент, он сопровождается другими элементами, особенно порообразующими, определяющими в конечном счете возможности образования его концентрации или рассеяния. Например, геохимия золота в силикатных системах должна обязательно рассматриваться совместно с геохимией щелочей и кремнезема, — без которых золото не в состоянии мигрировать и, следовательно, создать локальные концентрации. Только детальное изучение химизма метасоматических процессов может способствовать установлению причинности появления концентраций рудообразующих и редких элементов. В силикатной системе золото нередко проходит через свои литофильные формы (гидроокисные — $\text{Au}(\text{OH})$ и $\text{Au}(\text{OH})_3$, сохраняясь иногда на участках с наивысшей концентрацией в виде коллоидных частиц и их скоплений коричневого цвета.

В сидерофильной системе условия концентрации или рассеяния золота зависят от геохимии железа, т. е. от сидерофильности золота.

В халькофильной системе все особенности поведения золота и особенно его концентрации зависят от геохимии серы, селена и теллура, а также висмута, сурьмы и мышьяка, так как они определяют степень халькофильности золота и возможности образования в этой форме его концентраций.

6. Одна из характернейших особенностей сульфидного рудообразования — это то, что именно в этом процессе наиболее наглядно проявляется контрастность в степени геохимических свойств у пороодо- и рудообразующих элементов: если пороодообразующие элементы в этих условиях резко литофильны и основная их масса отлагается раньше, чем рудные и редкие, то последние отлагаются из растворов в момент, когда вместе с ними остается только сера (сульфатная и сульфидная), которая и создает сульфат-сульфидные минеральные парагенезисы. Такие парагенезисы образуются с естественным уменьшением в них содержания серы (и сульфатной и сульфидной) снизу вверх в системе в целом, т. е. от наиболее глубоких, корневых ее частей до приповерхностных — это смена ангидрит-пирита вплоть до барит-галенит-киновари.

Таким образом, любой природный процесс требует объяснения как с позиций системного подхода в целом к проблеме, так и с позиций геохимии всех химических элементов, участвующих в этом процессе. При этом любой изучаемый объект (вплоть до рудного региона и геохимической провинции) следует считать лишь частью более общей системы. С этих позиций любой генетический вывод в геологии не может иметь универсального значения для Земли в целом, так как в каждой ее части имеются присущие только ей геолого-геохимические особенности, следствием чего и является все разнообразие природных процессов.

Как и в предыдущей работе (1982), мы не ставим цель охватить все генетические проблемы в геохимии и дать им однозначное решение. Вопросы, поставленные в данной книге, по нашему мнению,— лишь основа для будущих более детальных исследований как геохимии отдельных элементов, так и их парагенных комплексов, образующих свои локальные концентрации, часть из которых имеет практическое значение. Однако для геохимии процессов рудообразования неменьший интерес представляют многочисленные рудопроявления и мелкие рудные точки, которые обычно сопровождают промышленные скопления руд. Следует полагать, что с помощью системного подхода при учете всего разнообразия геохимических свойств элементов окажется возможной объективная оценка подобных образований, часть из которых может иметь большую значимость.

Таким образом, совместное изучение породо- и рудообразующих систем позволит не только решить некоторые генетические вопросы, особенно связанные с источниками вещества (и рудного и нерудного), но и правильно оценить перспективы как изучаемого объекта, так и системы в целом.

ЛИТЕРАТУРА

- Абрамович Е. Л. Стратифицированные свинцовые месторождения Калканаты и методика их изучения. Ташкент: Фан, 1968.
- Алехина З. В., Михайлова Ю. В., Бадалов С. Т. Самородный алюминий из колчеданно-полиметаллических руд месторождений Хандиза (УзССР). Зап. Узб. отд. ВМО, вып. 36, Ташкент: Фан, 1983.
- Бадалов С. Т. Минералогия и геохимия эндогенных месторождений Алмалыкского рудного района. Ташкент: Наука, 1965.
- Бадалов С. Т. Об одной из причин вертикальной зональности элементов в эндогенных рудных месторождениях. Геохимия, № 4, 1968.
- Бадалов С. Т. К методике геохимических исследований месторождений. Узб. геол. ж., № 6, 1969.
- Бадалов С. Т. О причинах возникновения концентраций золота в сульфидных минералах. Узб. геол. ж., № 2, 1972.
- Бадалов С. Т. Геохимическая классификация элементов. Зап. Узб. отд. ВМО, вып. 26, Ташкент: Фан, 1973.
- Бадалов С. Т. О периодической системе протоизотопов химических элементов. Зап. 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.: Наука, 1977.
- Бадалов С. Т. Критерии единства природных рудообразующих систем. Зап. Узб. отд. ВМО, вып. 32. Ташкент: Фан, 1979.
- Бадалов С. Т. Геохимические циклы важнейших рудообразующих элементов. Ташкент: Фан, 1982.
- Бадалов С. Т. Геохимическая модель рудообразования. Зап. Узб. отд. ВМО, вып. 38. Ташкент: Фан, 1985.
- Бадалов С. Т., Виноградов В. И. К вопросу об источниках серы в эндогенных месторождениях Северо-Западного Карамазара. Изотопы серы и вопросы рудообразования. М.: Наука, 1967.
- Бадалов С. Т., Поваренных А. С. О формах вхождения элементов-примесей в сульфидах. Минералог. сборн. Львовск. гос. ун-та, вып. 1. № 21, 1967.
- Бадалов С. Т., Голованов И. М., Дуни-Барковская Э. А. Геохимические особенности рудообразующих и редких элементов эндогенных месторождений Чаткало-Кураминских гор. Ташкент: Фан, 1971.
- Бадалова Р. П., Бадалов С. Т. О пробности золота из эндогенных месторождений и рудопроявлений Узбекистана. ДАН СССР, т. 173, № 4, 1967.
- Баскаков М. П. Значение ядерной химии в геохимических процессах. Зап. Узб. отд. ВМО, вып. 5, 1954.
- Баскаков М. П. Генетические ряды элементов земной коры. Науч. тр. ТашГУ, вып. 234, кн. 20, Геология, Ташкент, 1964.

- Баскаков М. П. [и др.]. О летучести золота. Зап. Узб. отд. ВМО, вып. 32, Ташкент: Фан, 1979.
- Боганик Н. С. О радиоактивном распаде и радиоактивным методе определения абсолютного геологического возраста пород и минералов. Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 1951.
- Боганик Н. С. Ядерная геохимия — новая область исследований. Изв. АН СССР, сер. геол. № 6, 1953.
- Вернадский В. И. Избр. труды. М.: Наука, 1954—1960. Т. 1—5.
- Вернадский В. И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 1967.
- Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. «Геохимия», № 7, 1962.
- Власов К. А. Периодический закон и изоморфизм элементов. М.: Наука, 1963.
- Войткевич Г. В. [и др.]. Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1977.
- Гаврилов А. М. О сингенетичном с сульфидами характере тонкодисперсного золота на золоторудном месторождении Бакырчик. Тр. ЦНИГРИ, вып. 96, ч. 1, 1972.
- Генкин А. Д. [и др.]. Минеральные ассоциации, структуры и текстуры руд. М.: Наука, 1984.
- Гертман П. Л. [и др.]. Находки редких минералов в Узбекистане. Зап. Узб. отд. ВМО, вып. 38, Ташкент: Фан, 1985.
- Гинзбург А. И. Эволюция редкометаллической минерализации в ходе геологической истории Земли: Сб. ст. «Минералы, горные породы и месторождения в геологической истории». Л.: Наука, 1985.
- Голева Г. А. Роль воды в геохимических процессах: Сб. ст. «Региональная геохимия и рудообразование». М.: Наука, 1980.
- Голованов И. М. Меднорудные формации Западного Тянь-Шаня. Ташкент: Фан, 1978.
- Гриненко Л. Н. Источники серы никеленосных и безрудных интрузий габбро-долеритов на северо-западе Сибирской платформы. Геол. руд. месторож., т. 27, № 1, 1985.
- Дунин-Барковская Э. А. Геохимия и минералогия висмута (Чаткало-Кураминские горы). Ташкент: Фан, 1978.
- Евзикова Н. З., Ицксон Г. В. Структурная плотность решетки как показатель условий минералообразования. ЗВМО, ч. 98, вып. 2, 1969.
- Звягинцев О. Е. Геохимия золота. М.; Л., Изд-во АН СССР, 1941.
- Зубов В. П. Аристотель. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
- Иванов В. В. Генеральные оценки средних содержаний элементов-примесей в главных рудных минералах. ДАН СССР, т. 186, № 1, 1969.
- Квятковский Е. М., Нюппеннен Т. И. Принципы геохимической классификации элементов. Записки Ленингр. горного ин-та, т. 56, вып. 2, 1969.
- Комплексные месторождения халькофильных редких элементов. М.: Недра, 1982.
- Королев А. В. О геохимической истории олова. Зап. Узб. отд. ВМО, вып. 8, Ташкент: 1955.
- Круглова В. Г. [и др.]. Тугариновит (MoO_2) — новый гипогенный молибденовый минерал. ЗВМО, ч. 109, вып. 4, 1980.
- Кунбазаров А. К., Искакбаева Т. У., Ишмурзин Ф. Я. Металлоорганические соединения в органическом веществе черносланцевых пород. Зап. Узб. отд. ВМО, вып. 38, Ташкент: Фан, 1985.
- Лебедев В. И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Л.: Изд. ЛГУ, 1957.
- Левинсон А. Введение в поисковую геохимию. М.: Мир, 1976.
- Линдгрэн В. Месторождения золота и платины. Цветметиздат, М.; Л.; 1932.
- Маракушев А. А. Геохимические особенности золота и условия его эндогенной концентрации. Сб. ст. Геохимия золота. Владивосток: 1978.

- Маленицкий И. Н. О некоторых случаях образования дисперсных выделений золота в сульфидах железа. ДАН СССР, т. 45, № 9, 1944.
- Менделеев Д. И. Основы химии, ч. 1—2, СПб. Типогр. т-во «Общественная польза», 1869—1871.
- Минералы Узбекистана, в 4-х т. Ташкент: Фан, 1975—1977.
- Мозгова Н. Н. Нестехиометрия и гомологические ряды сульфосолей. Автореф. дисс...г.-м. наук, М.: 1984.
- Моисеенко В. Г. Метаморфизм золота месторождений Приамурья. Хабаровск. Книж. изд-во, 1965.
- Моисеенко Ф. Г. Минералогическое сочинение об оловянном камне. СПб, 1779. Изд. тр. архива АН СССР, вып. 12, 1955.
- Некрасов И. Я. О геохимических циклах рудообразующих элементов. Узб. геол. журн., 1985, № 2.
- Новгородова М. И. Находка самородного алюминия в кварцевых жилах. ДАН СССР, т. 248, № 4, 1979.
- Новгородов М. И. Самородные металлы в земной коре и их минеральные ассоциации. 27-й Междуна. Геол. Конгр.; Минералогия, секция С — 10, т. 10, М., 1984.
- Олейников Б. В. Самородные металлы в эклогитах из трубки Обнаженная. Сб. ст. Самородные металлы в изверженных породах. Тезисы совещ., ч. 1, Якутск, 1985.
- Олейников Б. В. [и др.]. Петрологическое значение находок самородного алюминия в базитах. ДАН СССР, т. 243, 11, 1978.
- Павлов Д. И. Магнетитовое рудообразование при участии экзогенных хлоридных вод. Автореф. дисс. г.-м. наук. М.: 1971.
- Перельман А. И. Геохимия. М.: Высшая школа, 1979.
- Петровская Н. В. Самородное золото. М.: Наука, 1973.
- Попов В. И. Баланс химических элементов в земной коре и его значение для поисков полезных ископаемых. Зап. Узб. отд. ВМО, вып. 15, Ташкент: Наука, 1963.
- Попов В. М. [и др.]. Металлогения среднепалеозойских карбонатных формаций Среднего Тянь-Шаня. Сб. ст. «Металлогения Тянь-Шаня». Фрунзе: Илим, 1968.
- Поспелов Г. Л. Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. Новосибирск: Наука, 1973.
- Рабинович А. В., Бадалов С. Т. К геохимии меди некоторых интрузивных пород Карамазара и Западного Узбекистана. Геохимия, 1971, № 2.
- Ранкама К. Изотопы в геологии. М.: ИЛ, 1956.
- Рехарский В. И., Розбианская А. А. Условия образования сульфидов развального молибдена. Сб. ст. «Особенности геологии гидрогермальных рудных месторождений». М.: Наука, 1978.
- Сауков А. А. Историзм в геохимии. Сб. ст. «Взаимодействие наук при изучении Земли». М.: Наука, 1964.
- Сауков А. А. Геохимия. М.: Наука, 1966.
- Селинов И. П. Изотопы. В 3 т. М.: Наука, 1970.
- Смирнов С. С. Некоторые замечания о сульфидно-касситеритовых месторождениях. Изд. АН СССР, сер. геол., 1937, № 5.
- Средние содержания элементов-примесей в минералах. М.: Недра, 1973.
- Старостин В. И., Кудрявцева Г. П. Магнетитовая лава древнечетвертичного вулкана Лако (Чили). Геология рудных месторождений, 1973, № 3.
- Тугаринов А. И. О причинах формирования рудных провинций. Сб. ст. «Химия земной коры», т. 1, М.: АН СССР, 1963.
- Уклонский А. С. Парагенезис серы и нефти. Ташкент, Изд-во АН УзССР, 1940.
- Уклонский А. С. Геологическое значение изотопов. Труды СазПи, Ташкент: 1955.
- Уклонский А. С. О химических элементах семейства железа. Изд. АН УзССР, 1947, № 2.

- Уклонский А. С. Парагенезис минералов и параэлементы. ДАН УзССР, 1952, № 3.
- Уклонский А. С. О геохимическом значении изобар. ДАН УзССР, 1958, № 10.
- Ферсман А. Е. Особенности рудного Карамазара/В кн. «Геология и геохимия». М.; Л.: АН СССР, 1935 (Труды ГПЭ, т. 4).
- Ферсман А. Е. Периодический закон Менделеева в свете современной науки/В кн. «Периодический закон Д. И. Менделеева и его философское значение» М.: Госполитиздат, 1947.
- Ферсман А. Е. Избранные труды, т. III, М.: Изд-во АН СССР, 1955.
- Хамрабаев И. Х. Петролого-геохимические критерии рудоносности магматических комплексов. Ташкент: Фан, 1969.
- Хлобустов А. А. Системный подход к геологическим исследованиям. Сб. ст. «Методология геологических исследований», АН СССР — ДВНЦ, Владивосток: 1976.
- Хлобустов А. А. О сущности системного подхода. Сб. ст. Повышение эффективности производства, Сб. научн. трудов ТашПИ, вып. 216, Ташкент, 1977.
- Шабьинин Л. И. Рудные месторождения в формации магниезиальных скарпов. М.: Недра, 1974.
- Шарапов И. П. Логический анализ некоторых проблем геологии. М.: Недра, 1977.
- Шипулин Ф. К. Интрузии и рудообразование. М.: Наука, 1968.
- Шнюков Е. В. [и др.]. Полезные ископаемые мирового океана. Киев: Наукова думка, 1974.
- Шеглов 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.: Наука, 1967.
- Щербина В. В. Основы геохимии. М.: Недра, 1972.
- Юшкин Н. П. История минералогии и эволюция фундаментальных минералогических идей. Сыктывкар: 1984.
- Cech F., Rieder M., Vrana S. Drysdallite, MoSe_2 , a new mineral. «Neues Jahrb. Mineral Monatsh», 1973, N 10.
- Fuge R., Johnson C. C., Evidence for the chalcophile nature of iodine. «Chem. Geol.», vol. 43, N. 3—4, 1984.
- Goldschmidt V. M. Geochemistry, Oxford, 1954.
- 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. «Econ. Geol.», vol. 58, N 7, 1963.
- Radtke A. S., Scheiner B. I. Studies of hydrothermal gold deposition, Carlin gold deposit Nevada. «Econ. Geol.», vol. 65, N 2, 1970.
- Szadeczky—Kardoss E. Uber zwei neue wertigkitsregelen der Geochemie und die geochemische Gruppierung der Elemente. «Acta geol. Acad. Sci. Hung.», N 1, 1952.
- Watson B. N. Large low grade silver deposits in N. America. «World Mining», N 3, 1977.
- Wells I. D., Mullens Th. E. Gold-bearing arsenian pyrite determined by microprobe analysis, Cortes and Carlin Gold Mines. «Econ. Geol.», vol. 68, N 2, 1973.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----|
| Введение | 3 |
| Глава I. Химические элементы, их изотопы, изомеры и протоизотопы | 6 |
| Глава II. О причинах совместного нахождения главных породо- и рудообразующих элементов в природных концентрациях | 22 |
| Глава III. Научные принципы геохимической классификации элементов | 38 |
| Глава IV. Геохимические свойства главных породо- и рудообразующих элементов | 57 |
| Элементы, тяготеющие в концентрациях к сульфатно-карбонатным породам | 58 |
| Кислород и сера | 59 |
| Кальций и магний | 70 |
| Углерод и хлор | 76 |
| Железо и марганец | 84 |
| Свинец и цинк | 91 |
| Олово и германий | 99 |
| Элементы, тяготеющие в концентрациях к силикатным породам различного генезиса | 104 |
| Кремний и алюминий | 104 |
| Натрий и калий | 114 |
| Титан и фосфор | 120 |
| Серебро и золото | 126 |
| Медь и молибден | 137 |
| Рений и осмий | 145 |
| Геохимические особенности породо- и рудообразующих элементов в условиях их природных концентраций. | 150 |
| Заключение | 159 |
| Литература | 164 |

5128

Цена 1 р. 80 к.

