

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ И ОХРАНЫ НЕДР СССР
Всесоюзный научно-исследовательский институт методики
и техники разведки (ВИТР)

55084 : 553 3/4
55

Н. И. САФРОНОВ

ОСНОВЫ ГЕОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
ПОИСКОВ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
(методическое пособие)

Часть I

Некоторые основные закономерности
общей геохимии

Ленинград
1962



13728
16179

СО Д Е Р Ж А Н И Е

| | стр |
|--|-----|
| Предисловие..... | 5 |
| Введение..... | 6 |
| Некоторые основные закономерности общей геохимии..... | 17 |
| ГЛАВА I. Основной закон геохимии..... | 21 |
| §1. Кларки литосферы..... | 23 |
| §2. Кларки гидросферы..... | 30 |
| §3. Кларки атмосферы..... | 36 |
| §4. Кларки биосферы..... | 37 |
| §5. Общие выводы из таблиц кларков..... | 39 |
| §6. Основные причины повсеместного распространения элементов..... | 40 |
| ГЛАВА II. Важнейшие виды и формы существования элементов в природе..... | 43 |
| §1. Минеральный и безминеральный виды существования элементов..... | 44 |
| 1. Растворы в горных породах..... | 48 |
| 2. Растворы во внутри-кристаллических жидких и газообразных выключениях..... | 61 |
| 3. Сорбированное состояние в природных коллоидах (в мине - ральном поглощающем комплексе)..... | 64 |
| 4. Растворы в подземных и поверхностных водах литосферы..... | 70 |
| 5. Рассеяние в почвенном и приповерхностном атмосферном воз- духе..... | 76 |
| 6. Рассеяние в растительном и животном мире..... | 77 |
| §2. Рассеянный и концентрированный виды существования элемен- тов..... | 78 |
| §3. Основные особенности существования отдельных элементов в литосфере..... | 90 |
| ГЛАВА III. Изотопы в природных геологических образованиях..... | 105 |
| §1. Нарушения изотопного состава в результате радиоактивных распадов..... | 106 |
| §2. Нарушения изотопного состава в результате природного раз- деления..... | 110 |
| Заключение..... | 127 |
| Приложения..... | 133 |
| Приложение I..... | 133 |
| Приложение 2..... | 139 |
| Приложение 3..... | 141 |
| Литература..... | 144 |

ПРЕДИСЛОВИЕ

Геохимические методы поисков в настоящее время являются одним из наиболее развивающихся приемов обнаружения месторождений полезных ископаемых и средств геологического изучения.

Предлагаемая вниманию работа представляет собой I часть методического пособия, имеющего целью рассмотреть основы геохимических методов поисков рудных месторождений. Здесь приведены общие сведения геохимического порядка, причем, по мнению автора, те, на которые обычно либо не обращается должного внимания, либо они систематически нигде не излагались.

В то же время эти сведения имеют важное значение как для обоснования самой прикладной геохимии, так и для уяснения применяющихся методов. Изложение сущности этих методов намечено во второй части.

Настоящее методическое пособие же лишено, бесспорно, тех или иных недостатков, однако, автор надеется, что в нем читатель найдет полезные данные.

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность А.П.Соловову, В.В.Поликарпочкину, Е.М.Квятковскому, Н.Н.Сочеванову, И.В.Барканову за товарищескую помощь и ценные советы при написании работы, а А.А.Пинкевичу, Д.Н.Сафронову и Т.Л.Орлоблиной за их труды при подготовке рукописи в печати.

Автор.

ВВЕДЕНИЕ

Извлечение минерального сырья из недр земли имело место на всех этапах истории человечества, принимая все более и более разнообразные формы, изменяясь качественно и возрастая количественно от древнейших эпох, вплоть до настоящего времени. Одновременно происходило развитие и совершенствование техники, приемов и методики обнаружения и исследования запасов сырья, т.е. геологической разведки.

Вначале это было примитивное искательство по поверхности, затем направленные поиски, на основе элементарного опыта и природных ассоциаций, при чем применялись простейшие выработки для исследования того, что скрыто от взора и, наконец, поиски на научной основе, имеющие необходимый теоретический фундамент и разнообразные приемы для исследования земных недр, использующие для этих целей все достижения современной техники - вот краткий путь развития геологической разведки. В результате к настоящему времени сложилась система геологоразведочной службы с определенной организацией поэтапных исследований, вооруженная различными средствами исследования. Эти средства можно объединить в следующие четыре группы, каждая из которых имеет свои особенности применения.

Геологические методы исследования являются древнейшими и в настоящее время могут считаться классическими. Характерная особенность этих методов - получение результатов при непосредственном изучении геологических объектов в поле на естественных или искусственных обнажениях, либо в различных лабораториях. Но эта неценимая особенность геологических методов может быть претворена в жизнь только на геологически открытых площадях. На участках закрытых мощным плащом дальнеприносного материала применение этих методов становится сомнительным в том случае, если они не сопровождаются большим объемом горно-буровых работ.

Технические методы геологической разведки включают в себя проведение горноразведочных выработок и буровых скважин. По существу эти методы самостоятельного значения не имеют и являются вспомогательным средством, позволяющим достичь заданных глубин для их последующего изучения. До последнего времени буровые скважины и выработки давали лишь дополнительный материал к прямым геологическим методам и проходились для подсечения залежей полезных ископаемых на глубине. Ныне значение технических методов оценивается более широко и они, в совокупности с приемами подземного геофизического и геохимического изучения, служат радикаль -

ным средством поисков слепых и глубокопогребенных месторождений в подземных целиках между скважинами и горными выработками.

Геофизические методы исследования принадлежат к числу новых способов исследования недр. Эти методы возникли в начале 20-х годов настоящего столетия на основе успехов физических наук. Их возникновение было обусловлено необходимостью освоения закрытых, залесенных, заболоченных и т.п. пространств, где классические геологические методы оказались безрезультатными, а проведение их на базе горно-буровых работ — неэкономичным. Применение геофизических методов не требует непосредственного контакта исследователя с объектом исследования, что является необходимым условием при геологических методах. Здесь необходимый контакт устанавливается косвенным образом при помощи искусственных или естественных физических полей.

Так как физические особенности геологических объектов, как правило, различны, то и структуры соответствующих физических полей при изучении геологических образований отличаются друг от друга. Отсюда следует, что, изучая физические поля при помощи специальных приборов, можно на основании результатов подобного изучения делать соответствующие выводы геологического порядка. Как известно, физические поля обладают большой проникающей способностью; в геологическом смысле это означает, что геологическая закрытость территории — до известных пределов — не служит препятствием для экономически весьма выгодного изучения строения ее недр при помощи наземных, подземных и надземных геофизических методов. В этом, прежде всего, заключается громадное преимущество рассматриваемых методов перед геологическими и техническими.

Однако косвенный характер исследования, лежащий в основе геофизических методов, создает в целом ряде случаев, особенно при поисках и разведке руд, трудности в интерпретации материалов. Поскольку нарушения аномалий в физических полях определяются, в первую очередь, соотношениями физических свойств объектов, а не их абсолютными значениями и поскольку подобные соотношения могут возникать при разных абсолютных значениях физических параметров, то, следовательно, неизбежно возникновение одинаковых геофизических аномалий в различных геологических условиях. В результате при интерпретации, т.е. при решении вопроса о геологической природе выявленной геофизической аномалии, неизбежна многозначность ответа. Эта многозначность является основным недостатком рудной геофизики и, в ряде случаев, сводит на нет целесообразность применения отдельных геофизических приемов и, в то же время, стимулирует разработку методов прямой геофизической индикации руд. Метод вызванной поляризации, для выявления сульфидной минерализации и сейсмoeлектрический метод обнаружения кварцевого сырья (вероятно, и сфалеритовых руд), позволяющие вести прямые поиски объектов, указывают на реальную возможность создания подобных методов.

Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых принадлежат к числу новейших. Эти методы стали разрабатываться в начале 30-х годов, однако общее признание завоевали значительно позже, в середине 40-х годов. Непосредственными побуждающими мотивами разработки рудно-поисковых геохимических методов послужили трудности интерпретации геофизических аномалий при поисках в закрытых рудных районах. Поэтому было обращено внимание на возможность использования в поисковых целях на закрытых площадях тех разнообразных продуктов вторичных изменений рудного материала, которые возникают на выходах месторождений в результате воздействия физических и химических агентов выветривания. Углубленное рассмотрение этого явления повело к созданию многообещающей теории ореолов вторичного рассеяния, лежащей в основе применяемых ныне различных метрометрических съемок.

Наиболее сильными сторонами руднопоисковых геохимических методов является возможность получения прямых указаний на геологическую природу исследуемого объекта и ведения успешных работ на закрытых (до известной степени) площадях. Но, наряду с этим, рассматриваемые методы обладают и значительными недостатками: относительно небольшой глубиной, трудностью определения практической ценности коренного источника, вызывающего образование геохимического ореола и т.п.

В конечном итоге из вышеизложенного следует, что любая разновидность методов исследования недр имеет свои положительные и отрицательные стороны. Это обстоятельство на практике приводит к необходимости комплексного использования методов, основанных на различных принципах, для того, чтобы положительными сторонами одних перекрыть недостатки других методов. Это прогрессивное направление развития геологоразведочных работ в настоящее время является общепризнанным и уже существуют рациональные поисковые комплексы для решения целого ряда практических задач. Однако все они приспособлены для условий, оказывающихся не типичными уже для настоящего времени, а тем более для ближайшего будущего.

До последнего времени основным резервом пополнения необходимых запасов горно-рудного сырья была группа месторождений, выходящих на эрозионный срез коренных пород и перекрытых тонким (до 1-2 десятков метров) рыхлым поверхностным покровом, преимущественно элювиально-делювиального происхождения. Для этих типичных условий были разработаны комплексы поисковых приемов, кстати сказать, в большинстве своем достаточно эффективные. Однако, как показывает опыт работ и критический анализ обстановки, фонд запасов сырья, находящихся в условиях, охарактеризованных выше, истощается. В результате, все дальнейшие перспективы восполнения запасов, особенно в районах давней горнопромышленной деятельности, приходится связывать с наличием "слепых" месторождений, т.е. не выходящих на эрозионный срез вмещающих пород, или глубокопогребенных месторождений, которые хотя и выходят на эрозионный срез коренных пород, но перекрыты плащом молодых рыхлых образова-

ний сложного состава и большой мощности, порядка многих десятков и даже сотен метров. Фонд этих месторождений может быть довольно значительным.

Рассмотрим этот вопрос в общем смысле, имея в виду, что для какого-либо рудоносного района, рудные тела к данному моменту оказываются час - тично вскрытыми эрозией, либо эродированными нацело и, наконец, незатрону - нутыми эрозией. Запасы первой категории до последнего времени, в основ - ном, питают современную промышленность; запасы второй категории потеряны как концентрированные источники безвозвратно; запасы третьей категории, в основном, не затронуты. Количественные перспективы этих запасов оценивают - ся весьма положительно. Действительно, накопленный опыт эксплуатационных и исследовательских геологических работ свидетельствует, что протяженность рудовмещающих полос и зон на глубину определяется, как минимум, многими сот - нями метров, а в ряде случаев и километрами. Так, на месторождении Минас-Же - раес в Бразилии золото-серебряное оруденение прослежено добычными работами до глубины свыше 3 км, а золото- урановое в Витватерсранде до 3 км; мно - гие рудники в СССР достигли глубин 700-900 м и т.д. При этом установлено, что обнаружение скрытых, слепых рудных залежей возможно на больших интер - валах протяжения вглубь рудоносных полос и структур. Теоретические сообра - жения о глубинных рудных разломах позволяют говорить о том, что эти данные далеки от пределов.

Далее из опыта поисковых работ следует, что в большинстве известных рудных районов имеются участки, перспективные в смысле возможного оруде - нения, однако не охваченные поисками из-за большой мощности (десятки-сот - ни метров), рыхлых образований, перекрывающих рудоносные толши. Подсчеты, произведенные В.И.Красниковым, показывают, что фонд слепых и глубокопогре - бенных месторождений на территории СССР, учитывая рудные тела, находящи - еся на глубине до 1000 м, минимум в 6 раз превосходит по количеству руд - ных запасов фонд месторождений приповерхностного залегания. Таким образом, практическое значение рассматриваемого фонда, как громадного, еще по су - ществу не затронутого, резерва запасов рудного сырья неоспоримо. Контроль - ными цифрами развития народного хозяйства СССР на период 1959-65 гг "Пре - дусматривается, в первую очередь, резко усилить... также поиски и разведку месторождений богатых и легкообогащаемых руд черных и цветных металлов, расположенных в благоприятных экономических условиях их освоения, с уче - том наиболее рационального размещения новых предприятий". Это ориентирует геологическую службу страны на поиски слепых и глубокопогребенных место - рождений, ибо экономически благоприятные условия освоения имеются прежде всего в районах развитой горнорудной промышленности (Урал, Алтай, Забай - калье, Горная Шория и т.д.), где все залегающие вблизи дневной поверхно - сти месторождения уже выявлены и даже выработаны.

Допустимая в настоящее время глубина вскрытия рудных месторождений, т.е. максимальное расстояние до верхней кромки залежей от дневной поверх -

ности составляет сотни метров (в ряде случаев при вскрытии крупных месторождений достигает 500 м). Из этого следует, что основной задачей поисков на ближайшее время становится уверенное обнаружение слепых и глубокопогребенных рудных месторождений, по крайней мере, до трех-четырех сотен метров.

Следует признать, что разработанные к настоящему времени поисковые приемы и их комплексы, включающие применение наземных или воздушных методов, обладают в целом небольшой глубиной, определяемой в самом лучшем случае десятками метров. Это, практически, на математический порядок ниже того, что требуется в новой обстановке поисков глубокозалегающих месторождений. Поэтому одной из важнейших задач научно-исследовательской деятельности в рассматриваемой области геологоразведки является скорейшее создание действенных приемов уверенного обнаружения слепых и глубокопогребенных рудных месторождений на всем интервале указанных выше глубин.

Есть основания полагать, что наиболее удачное решение поставленной задачи может быть достигнуто путем создания комплексных геологических, геофизических и геохимических методов исследования, при использовании картировочных и поисковых буровых скважин, распределенных по определенной сетке. В этом комплексе буровые скважины должны обеспечивать требуемую глубину, а геологические, геофизические и геохимические наблюдения в этих скважинах должны служить уверенному обнаружению рудных месторождений в межскважинных целиках. Иными словами, задача скважинных геологических, геофизических и геохимических наблюдений должна заключаться в значительном увеличении эффективного радиуса действия скважин в горизонтальном направлении. В практике известно много случаев последующего обнаружения слепых рудных тел на разбуренных участках в непосредственной близости с пройденными скважинами. В тоже время иногда требуется буровая сеть густоты, недопустимой с экономической точки зрения. Создание рационального поискового комплекса должно решить и экономическую сторону вопроса, т.е. должен быть достигнут такой эффективный горизонтальный радиус действия скважины — минимально сотни метров, — при котором стоимость буровых работ, в расчете на единицу исследуемой площади, будет экономически приемлемой.

Решение поставленной задачи облегчается тем, что скважинные геологические, геофизические и геохимические методы поисков будут применяться глубоко под землей, непосредственно в толще коренных пород, где исключается влияние рельефа дневной поверхности, поверхности коренных пород, неизбежных неоднородностей в физическом и химическом строении поверхностных рыхлых покровов, коры выветривания и т.п. Это, безусловно, скажется положительно как на дальности действия скважинной аппаратуры, так и на интерпретации получаемых результатов. Действительно, как показывает опыт, не затронутые выветриванием коренные породы, как правило, сохраняют свою однородность на значительных протяжениях.

Имеющийся, правда пока небольшой, опыт применения подобного комплекса при поисках слепых и глубокопогребенных рудных залежей, накопленный ВИТРОм и местными геологическими организациями на Рудном Алтае и в Горной Шории, в целом подтверждает приведенные выше соображения. Так, достигнутая горизонтальная дальность действия скважинных геофизических методов, и в первую очередь радиоволнового, магнитометрического и геохимического, определяемая в 100-150 м относительно оси скважины наблюдения, уже близка к требуемой. Однако полученные результаты позволяют наметить ряд задач по совершенствованию подобного поискового комплекса.

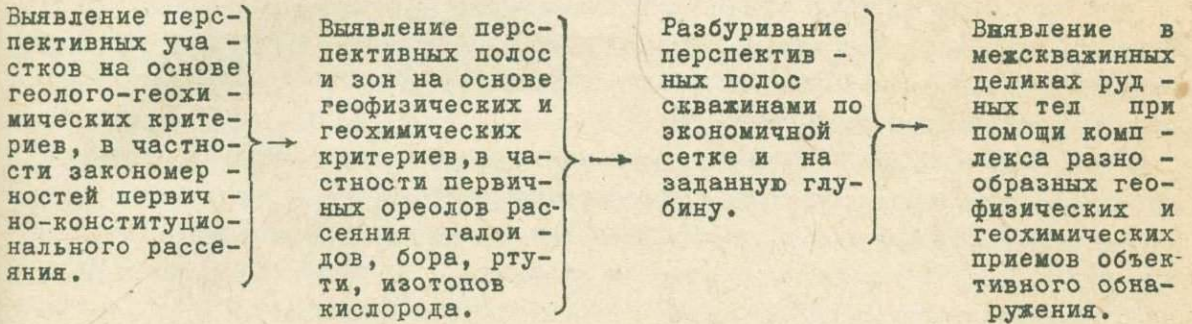
Так в области прогнозирования для выявления перспективных в рудном отношении площадей необходимы разработка, выявление, установление уверенных геолого-геохимических критериев, позволяющих вести поиски слепых рудных тел уже на этапах мелкомасштабных работ, порядка 1:50000. Есть основания полагать, что решение надлежит искать на основе металлогенических построений, при самом широком использовании геохимических закономерностей, управляющих первично-конституциональным рассеянием. Одновременно необходимо установить геохимические закономерности, пока намечающиеся в самом общем виде, обуславливающие возникновение и развитие первичных ореолов рудных месторождений, и в первую очередь ореолов элементов широкого рассеяния (галогиды, бор, ртуть, изотопы кислорода и т.п.). Это позволит совместно с геофизическими приемами и, где возможно, по вторичным ореолам рассеяния достаточно уверенно выделять в пределах металлогенически перспективных районов более узкие участки, полосы, зоны для непосредственных комплексных поисков месторождений в масштабах начиная с 1:50000.

Кроме того, необходимо создание серии портативных высокопроизводительных станков, позволяющих вести работы в любых физико-географических условиях на заданные глубины, минимально на 500-600 м. Станки должны обеспечивать экономичное керновое и бескерновое бурение в рыхлых и коренных породах. Диаметр проходимых скважин должен позволять проведение в них всякого рода геофизических, геохимических и инклинометрических наблюдений. Необходимо создание инструмента и принадлежностей для многоствольного направленного бурения скважин.

Наконец, необходимо разработать скважинные геофизические и геохимические приемы исследований, позволяющие объективно устанавливать и оценивать наличие рудных тел различных минералогических составов в межскважинных целиках. Имеющиеся приемы радиоволнового просвечивания и магнитометрии с помощью трехкомпонентного магнитометра, предназначенные для обнаружения сплошных сульфидных и магнетитовых руд, должны быть дополнены методами акустического и сейсмoeлектрического просвечивания, вызванной поляризации, многочастотной электроразведки и гравиметрии, предназначенными для обнаружения существенно кварцевых, пегматитовых, сульфидных вкрапленных руд и месторождений, отличающихся рудами повышенной плотности. Перед геохимией возник-

ла задача разработать теоретическую базу поисков рудных месторождений самого разнообразного состава и генезиса по их первичным ореолам рассеяния, с использованием количественных закономерностей строения ореолов с учетом их зональности, поведения природных изотопов и т.п. Наряду с этим необходимо создать высокопроизводительную и высокочувствительную (с чувствительностью минимум на порядок выше кларковых содержаний каждого из определяемых элементов) аппаратуру для химического каротажа скважин. Возможны два пути решения: либо автоматический спектральный анализ выносимого при бурении шлама, либо использование скважинной радиоактивационной или ядерно (электронно)-резонансной, аналитической аппаратуры.

Полное решение всех поставленных задач, позволит реально создать научную методологию поисков слепых и глубокопогребенных рудных месторождений с использованием принципа перехода от общего к частному по схеме:



Однако для достижения поставленной цели необходимо выполнить значительный объем разного рода научных исследований, общее содержание которых вкратце намечено выше. Среди этих исследований имеются темы геохимического профиля.

Цель настоящей работы заключается в подведении итогов и выявлении перспектив для всестороннего использования геохимии при рудных поисках в изложенном выше аспекте. Иными словами, предполагается изложить основы рудно-поисковых геохимических методов, рассматривая их как одну из составляющих всеобъемлющего и научно-обоснованного руднопоискового комплекса.

Поставленную проблему предлагается решать путем всестороннего использования материалов геохимии в широком смысле этого слова, основных положений петрологии и некоторых данных учения о рудных месторождениях. При этом главное внимание уделяется тем разделам науки, которые в настоящее время не достаточно полно разработаны.

В работе сделаны попытки рассмотрения теоретических основ, экспериментальных фактов и вытекающих из них руднопоисковых возможностей следующих геохимических явлений.

I. К настоящему времени трудами ряда выдающихся геохимиков, в числе которых следует прежде всего отметить Ф.Кларка, В.И.Вернадского, А.Э.Ферс-

мана, М.Гольдшмидта, а также другими исследователями бесспорно установлено, что преобладающее число элементов в земной коре существуют в рассеянном состоянии. Это значит, что в горных породах, поверхностных и подземных водах, биосфере и атмосфере эти элементы распространены повсеместно и притом содержания их весьма незначительны и практически постоянны в пределах одних типичных геологических образований. К ним относятся прежде всего, все промышленно важные металлические элементы (за исключением железа и алюминия) и их неизбежные спутники в месторождениях. В литосфере элементы рассеяны в твердом минеральном остове ее, на 90% по объему состоящем из атомов кислорода; остальная часть почти целиком слагается из атомов кремния, алюминия, железа, кальция, натрия, калия, магния, титана, водорода, углерода, марганца и фосфора (в общей сложности тринадцать элементов). При этом оказывается, что происхождение рассеяния и пород-носителей его в своей массе сингенетичное, одновременное, а сами рассеянные элементы являются органической частью их носителей. Следовательно, возможно сформулировать понятие о первично-конституциональном рассеянии, как о рассеянии, обладающем вышеуказанными особенностями.

Возникающие на фоне всеобщего рассеяния металлических элементов отдельные промышленные концентрации их (месторождения рудного сырья) оказываются чрезвычайно редкими и содержат совершенно ничтожные доли (тысячные — сотые доли процента) от общих количеств металлов в земной коре и своим происхождением обязаны образованию благоприятных структур и вмешательству внешней энергии.

В.И.Вернадский и А.А.Ферсман в свое время отмечали закономерности геохимических ассоциаций и наличие связей между рассеянным и концентрированным состояниями элементов. Дальнейшее развитие этих идей привело к представлениям о возможности использования первично-конституционального рассеяния прежде всего в корреляционных целях, затем для уточнения генезиса различных пород, а в последнее время для непосредственного решения рудно-поисковых задач.

Таким образом, первым из основных вопросов, рассматриваемых в настоящей работе является первично-конституциональное рассеяние, прежде всего в литосфере и его использование в практических, в частности, рудно-поисковых целях.

2. Как известно из учения о рудных месторождениях, последние лишь в редких случаях не сопровождаются зонами вкрапленных рудных минералов во вмещающих породах, осветлением, окварцеванием, хлоритизацией и пр., словом, изменениями боковых пород. Эти признаки, взятые вместе или отдельно, оказываются во многих случаях вполне достаточными для выявления самих рудных месторождений. Следовательно, вполне естественно распространить эти взаимозависимости между рудными месторождениями и видимыми признаками их во вмещающих породах на область невидимых, но весьма вероятных изменений в химизме боковых пород, включая и рассеяние элементов, также стоящее в связи с

образованием в этих породах рудных месторождений. Именно таким образом возникают представления о геохимических ореолах первичного рассеяния месторождений, как о невидимых оболочках рудных тел, возникающих во вмещающих породах и стоящих в прямой генетической связи с формирующимися месторождениями. Комплексный химизм упомянутых ореолов рассеяния, их зональное строение, вероятное расслоение изотопов, большие перспективы всего этого в деле поисков рудных месторождений и т.п. в настоящее время только намечаются. Однако, даже при недостаточной изученности первичных ореолов не остается сомнения, что всестороннее исследование их должно являться решающим средством усиления поискового комплекса, особенно при поисках и разведках слепых, не выходящих на эрозионный срез коренных пород, рудных месторождений. Имеющиеся примеры практического использования первичных ореолов при поисках полностью подтверждают указанный оптимистический вывод.

Рассмотрение, в пределах возможного, проблемы ореолов первичного рассеяния рудных месторождений составляет вторую основную задачу настоящего труда.

3. Как известно, выходы рудных месторождений сопровождаются обломками и свалами рудного материала, измененного или неизмененного, в перекрывающих рыхлых образованиях. Многие из известных ныне крупных месторождений открыты именно по этим видимым признакам. Общие геологические и геохимические соображения неизбежно приводят к выводу, что указанные визуально наблюдаемые руднопоисковые признаки должны сохранять свое практическое значение, будучи невидимыми невооруженным глазом, к чему приводит механическое истирание пород, действие агентов химического выветривания и т.п. Действительно, давно известно существование переизмельченных, плывущих с лотка шлиховых минералов, обогащение вод, омывающих месторождения сульфидных руд, различными химическими компонентами этих руд, факты обогащения растительности некоторыми элементами (например, литием), характерными для подстилающих пород и т.д.

Из сказанного выше ясно, что использование "невидимых" поисковых признаков рудных месторождений, с применением для этих целей новейшей техники, даст не меньшие результаты, чем признаки видимые. Возникшие еще в 30-х годах и ныне широко применяемые разнообразные спектрометаллометрические съемки основаны на данных о существовании подобных "невидимых" ореолов вторичного рассеяния месторождений. Богатый опыт применения съемок по "невидимым" поисковым признакам, увенчавшийся многочисленными открытиями самых разнообразных рудных месторождений как в СССР, так и за границей, подкрепляет исходные теоретические представления и утверждает право на существование подобных съемок.

Таким образом, для исчерпывающего представления о предмете будет рассмотрен третий основной вопрос прикладной геохимии — теория ореолов вторичного рассеяния рудных месторождений и их практическое значение.

Все три перечисленные раздела — первично-конституциональное рассеяние, теория ореолов первичного рассеяния рудных месторождений, теория ореолов вторичного рассеяния рудных месторождений — изложенные в аспекте их прикладного значения, составляют основное содержание этой работы.

Несмотря на то, что общие вопросы геохимии достаточно подробно изложены в многих курсах, все же мы считаем целесообразным специальной части предпослать некоторые общие данные. Здесь внимание уделяется прежде всего тем геохимическим закономерностям и особенностям, которые хотя и находят свое отражение в фундаментальных геохимических курсах и других работах, но все же не рассматриваются в этих трудах с точки зрения прикладной геохимии.

Наконец, хотя методика использования геохимических закономерностей в практике руднопоисковых работ и составляет предмет самостоятельного обширного исследования, представляется рациональным в третьей, заключительной части, кратко рассмотреть ее основы.

Таким образом, предполагается, что "Основы геохимических методов поисков рудных месторождений" помимо предлагаемого раздела будет включать в себя еще два:

Часть II — Всеобщее рассеяние элементов и использование его в поисково-разведочных целях.

Часть III — Основы методики геохимических рудно-поисковых работ.

Часть I

НЕКОТОРЫЕ ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБЩЕЙ ГЕОХИМИИ

Как уже отмечалось, главной задачей настоящего труда является рассмотрение различных видов всеобщего рассеяния элементов в поисковом аспекте. Поэтому казалось бы возможным избежать освещения общих вводных вопросов и сослаться на многочисленные опубликованные материалы, учебники и курсы. Тем не менее, мы считаем необходимым изложению специальных сведений предпослать рассмотрение тех вопросов общей геохимии, которые имеют, на наш взгляд, первостепенное значение для обоснования и понимания специальных данных.

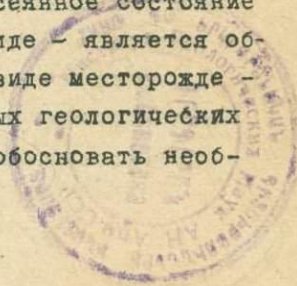
В соответствии с этим общая часть содержит:

1. Изложение основного закона геохимии, иллюстрацию его известными таблицами кларков по геосферам, а кроме того некоторые выводы практического значения.

2. Изложение данных о важнейших видах и формах существования элементов в природе. Здесь, прежде всего, подчеркивается, что привычный нам минеральный вид существования элементов в литосфере свойственен лишь весьма ограниченной их части (примерно 14 элементам), тогда как подавляющее количество элементов (78 элементов) существует в безминеральном виде. Под минеральным понимается существование элементов в виде природных химических соединений - минералов, а под безминеральным - присутствие их в чужих минералах в форме тех или иных примесей. Далее, на основе анализа различных данных обращается внимание на то, что среди форм безминерального существования изоморфные примеси играют далеко не ту главенствующую роль, которая приписывается им школой Гольдшмидта. Наоборот, в безминеральном состоянии для целого ряда элементов главенствующей должна быть форма твердых неизоморфных растворов в минеральном веществе пород и, особенно, растворов в "горной влаге" т.е. в молекулярно-пленочных и волосно-пленочных водах с квази-газообразными свойствами. На эти формы обращал особое внимание В.И.Вернадский еще в 20-х годах, но его указание было в дальнейшем забыто. Помимо этого, целый ряд опытных данных, полученных в последнее время о поведении конкретных элементов в литосфере,

результаты исследований форм соединений в органической и неорганической химии и т.п. позволяют значительно расширить наши представления о поведении элементов в безминеральном состоянии.

Далее соответствующими расчетами показывается, что рассеянное состояние элементов - безразлично в минеральном или безминеральном виде - является общим состоянием элементов, тогда как концентрированное (в виде месторождений) частным случаем, вызванным стечением ряда благоприятных геологических и физико-химических факторов. Это обстоятельство позволяет обосновать необ-



54107
13729

ходимость всестороннего изучения рассеяния, прежде всего для выявления закономерностей, связывающих общее поле геохимического рассеяния элементов с участками концентрации их т.е. месторождениями.

В качестве иллюстрации ко всему изложенному приведены сводные данные (по литературным источникам) о поведении всех элементов в литосфере и специально металлических элементов в рассеянии и в концентрациях. Одновременно высказаны некоторые соображения по поводу источников энергии, затрачиваемой на образование месторождений.

Наконец, в заключительной главе общей части кратко приведены известные данные по изотопам элементов в природных образованиях и по процессам их разделения в природных условиях. Эти данные крайне необходимы для некоторых выводов в теории ореолов первичного рассеяния месторождений.

Остальные необходимые исходные данные могут быть почерпнуты из любого курса геохимии.

ОСНОВНОЙ ЗАКОН ГЕОХИМИИ

Сравнительно недавно, менее ста лет тому назад, господствовало мнение, что химические элементы в земной коре, по крайней мере в пределах доступных изучению, находятся исключительно в виде природных химических соединений - минералов. Считалось, что в состав каждого из подобных соединений входит лишь строго определенное количество элементов, соответствующее роду минерала и что состав минералов с исчерпывающей полнотой может быть описан при помощи соответствующих универсальных химических формул. Именно к этим временам восходит установление канонических формул большинства широко распространенных минералов - кварца SiO_2 , касситерита - SnO_2 , кальцита CaCO_3 , ортоклаза - KAlSi_3O_8 и т.п., хотя, по существу, это не отвечает действительности. В соответствии с изложенным и химический состав тех или иных горных пород, да и вообще геологических образований, рассматривался как суммарный состав минералов, слагающих породу, и считался ограниченным по количеству элементов.

Таким образом, обособленное проявление химических элементов в природе, с приуроченностью их только к определенным минералам принималось в геологии как само собою разумеющееся.

Однако уже в 80-90-х годах прошлого столетия эти представления в результате исследований Кларка были в значительной мере поколеблены. Именно он кропотливым и точным химическим анализом представительных проб различных горных пород, научной обработкой полученных данных неоспоримо доказал присутствие в анализированных пробах целого ряда химических элементов, не отраженных каноническими формулами минералов, слагавших исследованные породы. Причем собственные минералы этих элементов обнаружены не были. Иными словами было впервые доказано безминеральное рассеянное состояние элементов, причем уже в первом издании знаменитого произведения Кларка "Data of Geochemistry" подобное состояние было отмечено для большой группы, порядка двух-трех десятков элементов.

В последующем, в связи с развитием и усовершенствованием техники и методики химико-аналитических работ, подобное состояние удалось доказать для еще большего количества элементов, а уже в 1910 году В.И.Вернадский, обобщив данные Кларка и других исследователей, впервые высказал мысль о повсеместном распространении всех элементов. Позже он неоднократно возвращался к этому вопросу, всесторонне развивая его. Особенно полно В.И.Вернадский изложил свои взгляды в докладе "О рассеянии химических элементов", прочитанном им на торжественном заседании АН СССР 2-го февраля 1927 г.

"Какой бы объем земного вещества мы не взяли - газообразный, жидкий или твердый, мы во всех случаях встретим одну и ту же особенность: мы уви-

дим, что земное вещество помимо всех нам известных химических соединений — определенных и неопределенных, проникнуто всегда огромным количеством атомов, не подчиняющихся тем молекулярным группировкам, которые мы для них можем различить. Возможно, что часть этих атомов будет позже сведена к молекулярным группировкам, т.е. окажется механической подмесью, часть окажется входящей в кристаллы, захватывается их внутренним строением, так называемыми пространственными решетками, входит в изоморфные смеси, но многочисленны случаи, когда эти элементы, несомненно, находятся в виде отдельных атомов. Это может считаться доказанным для большинства находений радиоактивных элементов, для иода, для благородных газов, и, обобщая это явление, мы допустим, что оно будет верным для всех элементов, по крайней мере в их крайних, достижимых в природе состояниях рассеяния. По-видимому, такие рассеяния имеют пределы — различные для каждого элемента. Но едва ли есть объем земной материи, в котором мы не нашли бы с несомненностью существования в нем нескольких десятков химических элементов".

"Самый чистый кальцит или горный хрусталь всегда проникнут рассеянными атомами. В кальците всегда есть, по крайней мере, иод, медь, цинк, марганец, уран, торий, радий, радон и т.п. И атомов этих элементов в нем миллионы миллионов. Мы видим, следовательно, что земная материя имеет совсем не тот вид, в каком она рисуется из обычных нам представлений, связанных с химическими формулами, которыми мы мыслим.

За учитываемыми нами молекулами или пространственными решетками атомов (т.е. кристаллами) — вне их — находятся еще мириады свободных, движущихся атомов, которые в наших анализах сказываются ничтожными дробями весовых процентов".

Наиболее кратко и ярко В.И.Вернадский высказался следующим образом по рассматриваемому вопросу: "В каждой капле и пылинке вещества на земной поверхности, по мере увеличения тонкости наших исследований, мы открываем все новые и новые элементы. Получается впечатление микрокосмического рассеяния. В песчинке или капле, как в микрокосме, отражается общий состав космоса".

В настоящее время все изложенные выше соображения получили всеобщее признание и распространение и являются основным законом геохимии — законом повсеместного распространения элементов. Есть все основания именовать упомянутый основной закон геохимии — законом Кларка-Вернадского, по имени основоположников этого закона.

Ныне уверенность в справедливости названного закона такова, что необнаружение любого элемента в каком-либо веществе воспринимается не как доказательство действительного его отсутствия в анализируемом материале, а как свидетельство несовершенства примененных методов и средств исследования.

Конкретным выражением закона повсеместного распространения элементов в земной коре являются таблицы средних содержаний элементов по геосферам.

Упомянутые содержания, по предложению А.Е.Ферсмана, принято называть кларками элементов и выражать в весовых, атомных или объемных процентах. Таблицы кларков безусловно статистические, в то же время они приблизительно верно отражают реальные соотношения элементов в каждом элементарном объеме данного геологического образования и, таким образом, вполне могут рассматриваться как экспериментальные доказательства основного закона геохимии.

Ниже рассмотрены основные геохимические особенности верхних геосфер (литосферы, гидросферы, атмосферы и биосферы), имеющих наибольшее значение с поисковой точки зрения. Массы этих геосфер относятся соответственно как, 1.000.000 : 69.100 : 300 : 1.

§ I. Кларки литосферы

Литосфера является самой верхней твердой (каменной) оболочкой земли. Ее поверхность равняется поверхности земного шара - 510 млн. кв. км; мощность ее верхнего слоя, к которому относятся приводимые ниже цифры, равняется 16 км; средняя плотность 2,79 г/см³. Таким образом, объем литосферы в рассматриваемых пределах (за вычетом объема поверхностных водных масс) выражается цифрой 6800 млн. куб. км., а масса равняется 19.10¹⁸ т.

Согласно данным Кларка и Вашингтона 16-и километровый слой литосферы слагают породы (в весовых %):

| | |
|--|---------------|
| Граниты | 52,00 |
| Гранодиориты | 9,00 |
| <u>Диориты</u> | <u>7,00</u> |
| Итого гранитоиды | 68,00 |
| Габбро | 16,00 |
| <u>Анортозиты</u> | <u>3,00</u> |
| Итого габброиды | 19,00 |
| Сиениты, дуниты <u>гиперстениты и пр.</u> | <u>8,00</u> |
| Итого изверженные породы | 95,00 |
| Сланцы | 4,00 |
| Песчаники | 0,75 |
| <u>Известняки</u> | <u>0,25</u> |
| Итого осадочные породы | 5,00 |
| <u>Итого в литосфере</u> | <u>100,00</u> |

В табл. I приведены весовые кларки элементов в среднем для литосферы и для слагающих ее пород в пределах первых 16-и километров.

Из приведенной таблицы можно сделать следующие основные выводы:

Таблица I

| №№ ПП | Элемент | В е с о в ы е к л а р к и в % | | | | | | | | | |
|----------|---------|-------------------------------|-----------------------------------|--|---|--|--|-------------------------------|---------------------------------|-----------------------|---------------------|
| | | Литосфе- ра в сред- нем | И з в е р ж е н н ы е п о р о д ы | | | | | О с а д о ч н ы е п о р о д ы | | | |
| | | | В сред- нем | Ультра основн. (дуниты, перидотиты и др) | Основные (базальты, габбро и др) | Средние (диориты, андези- ты) | Кислые (граниты, риолиты и др.) | В сред- нем | Глинистые породы и сланцы | Песчаники | Известня- ки |
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| I | O | 47.2 | 46.59 | 43.00 | 44.80 | 46.10 | 48.66 | 50.07 | 49.07 | 51.72 | 49.51 |
| 2 | Si | 27.6 | 27.72 | 20.20 | 22.80 | 26.00 | 32.30 | 27.40 | 27.28 | 36.75 | 2.42 |
| 3 | Al | 8.80 | 8.13 | 2.88 | 8.76 | 8.85 | 7.70 | 6.93 | 8.19 | 2.53 | 0.43 |
| 4 | Fe | 5.10 | 5.01 | 9.85 | 8.56 | 5.85 | 2.70 | 3.91 | 4.73 | 0.99 | 0.40 |
| 5 | Ca | 3.6 | 3.70 | 7.70 | 6.72 | 4.65 | 1.58 | 3.88 | 2.23 | 3.95 | 30.45 |
| 6 | Na | 2.64 | 2.85 | 0.57 | 1.94 | 3.0 | 2.77 | 0.82 | 0.97 | 0.33 | 0.04 |
| 7 | K | 2.60 | 2.60 | 0.5 | 0.83 | 2.31 | 3.34 | 2.33 | 2.70 | 1.10 | 0.27 |
| 8 | Mg | 2.10 | 2.09 | 14.10 | 4.50 | 2.18 | 0.56 | 1.51 | 1.48 | 0.71 | 4.77 |
| | Σ | 99.64 | 98.69 | 98.80 | 98.91 | 98.94 | 99.61 | 96.85 | 96.65 | 98.08 | 88.29 |
| 9 | Ti | 0.6 | 0.63 | 0.3 | 0.9 | 0.8 | 0.23 | 0.34 | 0.43 | 0.10 | 0.04 |
| 10 | H | 0.15 | 0.13 | 0.20 | 0.18 | 0.09 | 0.09 | 0.48 | 0.56 | 0.18 | 0.09 |
| 11 | C | 0.1 | 0.03 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 2.00 | 1.53 | 1.38 | 11.35 |
| | Σ | 0.85 | 0.79 | 0.51 | 1.09 | 0.91 | 0.35 | 2.82 | 2.52 | 1.66 | 11.48 |
| 12 | Mn | 9.10 ⁻² | 10.10 ⁻² | 13.10 ⁻² | 22.10 ⁻² | 12.10 ⁻² | 6.10 ⁻² | следы | 6.10 ⁻² | следы | 4.10 ⁻² |
| 13 | P | 8.10 ⁻² | 13.10 ⁻² | 12.10 ⁻² | 14.10 ⁻² | 16.10 ⁻² | 7.10 ⁻² | 7.10 ⁻² | 7.10 ⁻² | 3.10 ⁻² | 2.10 ⁻² |
| 14 | S | 5.10 ⁻² | 5.10 ⁻² | 30.10 ⁻² | 20.10 ⁻² | 10.10 ⁻² | 4.10 ⁻² | - | 26.10 ⁻² | 28.10 ⁻² | 11.10 ⁻² |
| 15 | Ba | 5.10 ⁻² | 2.510 ⁻² | 1.510 ⁻³ | 27.10 ⁻² | 6.510 ⁻² | 8.310 ⁻² | - | 4.610 ⁻² | 1.710 ⁻² | 1.210 ⁻² |
| 16 | Cl | 4.510 ⁻² | 3.10 ⁻² | 2.10 ⁻² | 2.10 ⁻² | 2.10 ⁻² | 2.410 ⁻² | - | - | следы | 2.10 ⁻² |
| 17 | Sr | 4.10 ⁻² | 3.10 ⁻² | 2.710 ⁻³ | 4.410 ⁻² | 8.10 ⁻² | 3.10 ⁻² | - | 1.710 ⁻² | < 2.610 ⁻³ | 6.10 ⁻² |

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|----|----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---|---------------|--------------|--------------|
| 18 | Rb | 3.10^{-2} | 3.10^{-2} | 2.10^{-4} | 4.510^{-3} | 7.10^{-3} | 4.10^{-2} | - | 3.10^{-2} | 2.710^{-2} | - |
| 19 | F | 2.710^{-2} | 7.510^{-2} | 1.10^{-2} | 3.710^{-2} | 5.10^{-2} | 8.10^{-2} | - | 5.10^{-2} | - | 2.510^{-2} |
| 20 | Cr | 2.10^{-2} | 2.10^{-2} | 20.10^{-2} | 3.10^{-2} | 5.610^{-3} | 2.510^{-3} | - | 5.510^{-2} | 1.510^{-2} | 2.10^{-4} |
| 21 | Zr | 2.10^{-2} | 2.10^{-2} | 3.10^{-3} | 1.10^{-2} | 2.610^{-2} | 2.10^{-2} | - | - | - | - |
| 22 | V | 1.510^{-2} | 1.510^{-2} | 1.410^{-2} | 2.10^{-2} | 1.10^{-2} | 4.10^{-3} | - | 1.210^{-2} | 2.10^{-3} | $<1.10^{-3}$ |
| 23 | N | 1.10^{-2} | - | - | - | - | 3.610^{-3} | - | - | - | - |
| 24 | Cu | 1.10^{-2} | - | 8.10^{-3} | 1.410^{-2} | 3.510^{-3} | 3.10^{-3} | - | 1.910^{-2} | - | 2.10^{-3} |
| 25 | Ni | 8.10^{-3} | 8.10^{-3} | 0.12 | 1.610^{-2} | 5.510^{-3} | 8.10^{-4} | - | 2.410^{-3} | 5.10^{-4} | - |
| 26 | Li | 6.510^{-3} | 6.510^{-3} | 2.10^{-4} | 1.510^{-4} | 2.10^{-3} | 7.10^{-3} | - | 4.610^{-3} | 1.710^{-3} | 2.610^{-3} |
| 27 | Zn | 5.10^{-3} | 1.310^{-2} | 5.10^{-3} | 1.310^{-2} | 7.210^{-3} | 6.10^{-3} | - | 6.10^{-3} | $<2.10^{-3}$ | 5.10^{-3} |
| 28 | Ce | 4.510^{-3} | - | - | 1.10^{-3} | 3.10^{-3} | 6.10^{-3} | - | - | - | - |
| 29 | Sn | 4.10^{-3} | 4.10^{-3} | - | 6.10^{-4} | - | 4.510^{-3} | - | 4.10^{-3} | - | - |
| 30 | Co | 3.10^{-3} | 2.310^{-3} | 2.10^{-2} | 4.510^{-3} | 2.10^{-3} | 5.10^{-4} | - | 8.10^{-4} | - | - |
| 31 | Y | 2.810^{-3} | 2.810^{-3} | 4.510^{-4} | 1.810^{-3} | 3.10^{-3} | 2.10^{-3} | - | 2.810^{-3} | 1.610^{-4} | - |
| 32 | Nd | 2.510^{-3} | - | - | 1.10^{-3} | 2.10^{-3} | 4.10^{-3} | - | - | - | - |
| 33 | La | 1.810^{-3} | - | - | 2.710^{-3} | 4.10^{-3} | 4.610^{-3} | - | - | - | - |
| 34 | Pb | 1.610^{-3} | 1.610^{-3} | - | 8.10^{-4} | 1.510^{-3} | 2.10^{-4} | - | 2.10^{-3} | 2.10^{-3} | 7.510^{-4} |
| 35 | Ga | 1.510^{-3} | - | 4.10^{-4} | 1.810^{-3} | 2.10^{-3} | 3.10^{-3} | - | 5.10^{-3} | 7.410^{-4} | 3.710^{-4} |
| 36 | Nb | 1.10^{-3} | - | 1.510^{-3} | 2.10^{-3} | 3.510^{-4} | 2.10^{-3} | - | - | - | - |
| 37 | Gd | 1.10^{-3} | - | - | 2.10^{-4} | - | 1.10^{-3} | - | - | - | - |
| 38 | Th | 8.10^{-4} | - | 6.10^{-4} | 3.10^{-4} | 7.10^{-4} | 1.810^{-3} | - | - | - | - |
| 39 | Ge | 7.10^{-4} | 7.10^{-4} | - | 1.510^{-4} | 1.510^{-4} | 3.10^{-4} | - | 7.10^{-3} | 3.10^{-4} | - |
| 40 | Cs | 7.10^{-4} | - | - | - | - | 1.910^{-3} | - | - | - | - |
| 41 | Pr | 7.10^{-4} | - | - | 1.310^{-4} | - | 1.10^{-3} | - | - | - | - |
| 42 | Sm | 7.10^{-4} | - | - | 1.510^{-4} | - | 6.10^{-4} | - | - | - | - |
| 43 | Be | 6.10^{-4} | 6.10^{-4} | 2.10^{-5} | 1.510^{-4} | - | 5.510^{-4} | - | $<3.610^{-4}$ | - | - |
| 44 | Sc | 6.10^{-4} | 5.10^{-4} | 1.10^{-3} | 2.410^{-3} | 1.510^{-3} | 7.10^{-4} | - | 6.510^{-4} | 7.10^{-5} | - |
| 45 | As | 5.10^{-4} | - | 2.810^{-4} | 2.10^{-4} | 2.410^{-4} | 1.510^{-4} | - | - | - | - |
| 46 | Dy | 4.510^{-4} | - | - | 1.510^{-4} | - | 5.10^{-4} | - | - | - | - |
| 47 | Er | 4.10^{-4} | - | - | 1.10^{-4} | - | 2.510^{-4} | - | - | - | - |
| 48 | Hf | 3.210^{-4} | - | 6.10^{-5} | 2.10^{-4} | 5.10^{-4} | 4.10^{-4} | - | - | - | - |

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|----|----|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---|-------------------|---------------------|-------------------|
| 49 | B | $3 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ | $4 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | - | $1.5 \cdot 10^{-3}$ | - | $3 \cdot 10^{-2}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ |
| 50 | Mo | $3 \cdot 10^{-4}$ | - | $4 \cdot 10^{-5}$ | $1.4 \cdot 10^{-4}$ | $9 \cdot 10^{-5}$ | $1.9 \cdot 10^{-4}$ | - | - | - | - |
| 51 | Yb | $3 \cdot 10^{-4}$ | - | - | $1 \cdot 10^{-4}$ | - | $2 \cdot 10^{-4}$ | - | - | - | - |
| 52 | Tl | $3 \cdot 10^{-4}$ | $6 \cdot 10^{-5}$ | $6 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | $1.5 \cdot 10^{-5}$ | $2.5 \cdot 10^{-4}$ | - | $2 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ | - |
| 53 | U | $3 \cdot 10^{-4}$ | - | $3 \cdot 10^{-6}$ | $8 \cdot 10^{-5}$ | $1.8 \cdot 10^{-4}$ | $3.5 \cdot 10^{-4}$ | - | - | - | - |
| 54 | Ta | $2 \cdot 10^{-4}$ | - | $7.5 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $7 \cdot 10^{-5}$ | $3.5 \cdot 10^{-4}$ | - | - | - | - |
| 55 | Br | $1.6 \cdot 10^{-4}$ | - | $1 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ | $4.5 \cdot 10^{-4}$ | $1.7 \cdot 10^{-4}$ | - | - | - | - |
| 56 | Tb | $1.5 \cdot 10^{-4}$ | - | - | - | - | $2.5 \cdot 10^{-4}$ | - | - | - | - |
| 57 | Ho | $1.3 \cdot 10^{-4}$ | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 58 | Eu | $1.2 \cdot 10^{-4}$ | - | - | - | - | $1.7 \cdot 10^{-4}$ | - | - | - | - |
| 59 | Lu | $1 \cdot 10^{-4}$ | - | - | - | - | $2 \cdot 10^{-4}$ | - | - | - | - |
| 60 | W | $1 \cdot 10^{-4}$ | - | - | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | - | - | - | - | - |
| 61 | Tu | $8 \cdot 10^{-5}$ | - | - | - | - | $2 \cdot 10^{-4}$ | - | - | - | - |
| 62 | Se | $6 \cdot 10^{-5}$ | $9 \cdot 10^{-6}$ | - | - | - | - | - | $6 \cdot 10^{-5}$ | - | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| 63 | Cd | $5 \cdot 10^{-5}$ | $1.5 \cdot 10^{-5}$ | - | $1.9 \cdot 10^{-5}$ | - | $1 \cdot 10^{-5}$ | - | $3 \cdot 10^{-5}$ | - | - |
| 64 | Sb | $4 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | $1.5 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | $4 \cdot 10^{-5}$ | - | $3 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | - |
| 65 | I | $3 \cdot 10^{-5}$ | - | $8 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | $4 \cdot 10^{-5}$ | - | - | - | - |
| 66 | Bi | $2 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | - | - | - | $2 \cdot 10^{-4}$ | - | $1 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | - |
| 67 | Ag | $1 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | - | $1.5 \cdot 10^{-5}$ | - | $5 \cdot 10^{-6}$ | $4.4 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ |
| 68 | In | $1 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | $1.3 \cdot 10^{-6}$ | - | - | $1.2 \cdot 10^{-5}$ | - | $5 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | - |
| 69 | Hg | $7 \cdot 10^{-6}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ | - | $9 \cdot 10^{-6}$ | - | $4 \cdot 10^{-6}$ | - | $3 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| 70 | Os | $5 \cdot 10^{-6}$ | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 71 | Te | $1 \cdot 10^{-6}$ | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 72 | Pd | $1 \cdot 10^{-6}$ | - | $1.5 \cdot 10^{-5}$ | $3.5 \cdot 10^{-6}$ | - | $1 \cdot 10^{-6}$ | - | - | - | - |
| 73 | Pt | $5 \cdot 10^{-7}$ | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 74 | Ru | $5 \cdot 10^{-7}$ | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 75 | Au | $5 \cdot 10^{-7}$ | $5 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | $3.5 \cdot 10^{-6}$ | - | $1 \cdot 10^{-6}$ | - | - | $2.8 \cdot 10^{-6}$ | $7 \cdot 10^{-7}$ |
| 76 | Re | $1 \cdot 10^{-7}$ | - | - | $6 \cdot 10^{-6}$ | - | $6 \cdot 10^{-7}$ | - | - | - | - |

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|----|----------------|-------------------|--------|---|---|---|---|---|----|----|----|
| 77 | Rh | $1 \cdot 10^{-7}$ | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 78 | Ir | $1 \cdot 10^{-7}$ | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | Σ | 0.54 | 0.60 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | $\Sigma\Sigma$ | 101.03 | 100,08 | - | - | - | - | - | - | - | - |

- ПРИМЕЧАНИЕ: 1. В таблице опущены элементы, присутствующие в литосфере в ничтожных количествах (меньших $10^{-6}\%$) и относящиеся к группам инертных газов (гелий, неон, аргон, криптон, ксенон) и короткоживущих радиоактивных элементов (технеций, прометий, полоний, астазий, радон, франций, радий, актиний, протактиний), всего 14 элементов.
2. Кларки элементов приводятся по следующим источникам:
- а) для литосферы в среднем и для разнообразных изверженных пород (столбцы 3,5,6,7,8) - по данным А.П.Виноградова /1/.
 - б) для изверженных пород в среднем (столбец 4) - по первым 13-и элементам - по А.Е.Ферсману /2/ и по остальным 79 "малым" элементам по Ранкама и Сахама /3/.
 - в) для осадочных пород в среднем (столбец 9) по А.Е.Ферсману /2/.
 - г) для разновидностей осадочных пород (столбцы 10,11,12) по Ранкама и Сахама /3/.
3. Обращает на себя внимание некоторая несогласованность суммы кларков литосферы, равная 101.03% и значительно превышающая сумму кларков изверженных пород в среднем. Основываясь на сравнении приведенных данных, можно предположить, что это несогласие вызвано, скорее всего, завышениями кларков по наиболее распространенным элементам и в том числе по кислороду, алюминию и, вероятно, по титану.

А. По составу литосферы в целом

1. Содержания различных элементов в верхнем слое литосферы, крайне различны и захватывают широкий диапазон величин, начиная с десятков процентов для элементов первой декады и до $10^{-8}\%$ и ниже для элементов десятой и следующих далее декад. Отношение крайних содержаний составляет миллиарды и даже более раз.

2. Из 92 элементов, существующих в естественном состоянии в литосфере, наиболее распространены восемь элементов: кислород, кремний, алюминий, железо, кальций, натрий, калий и магний. Кларк каждого из перечисленных элементов превышает сумму кларков остальных 84 элементов, а сумма табличных кларков их составляет около 99% всей массы литосферы. Заметная доля состава литосферы, определяемая суммой табличных кларков около 1%, приходится на следующие пять элементов: титан, водород, углерод, марганец и фосфор. Таким образом, упомянутые тринадцать элементов как по массе и, особенно, по числу атомов и объему, практически нацело слагают всю верхнюю оболочку земли; кислород, составляющий по массе 47%, по числу атомов 58% и по объему около 90%, выполняет роль остова этого верхнего этажа. Указанное соотношение остается неизменным при переходе от литосферы в целом к рассмотрению изверженных или осадочных пород, или их разновидностей. Это следует из сохранения величины суммы кларков по упомянутым тринадцати элементам.

3. На долю остальных 79 элементов, среди которых находятся практически все промышленно важные металлы (за исключением алюминия и железа), в указанных пределах литосферы приходится всего 0,54% (исходя из суммы табличных данных) или, приблизительно, 1/190 доля по массе, и ничтожно малые количества по числу атомов и объему.

4. Десять промышленно важных металлов — медь, никель, цинк, олово, кобальт, свинец, торий, молибден, уран и вольфрам, из упомянутых 79 элементов, составляют всего $3,31 \cdot 10^{-2}\%$ по массе и исчезающе малые количества по числу атомов и объему.

Б. По составу изверженных пород

1. Средние составы литосферы и изверженных пород по элементам, если пренебречь различиями в оценке содержания отдельных элементов у разных авторов, практически одинаковы. Это и понятно, поскольку изверженные породы составляют 95% литосферы.

2. С переходом от кислых к ультраосновным породам падают содержания кислорода, кремния, алюминия, натрия, калия и, наоборот, растут кларки железа, кальция, магния, титана, водорода, марганца.

3. Такие "малые" элементы, как барий, рубидий, цирконий, литий, иттрий, лантан заметно уходят из начальной, материнской магмы в более кислые по-

роды, тогда как хром, ванадий, никель, кобальт, скандий — наоборот, заметно уходят в породы большей основности. Другие "малые" элементы распределяются из магмы в различных породах практически одинаково, либо недостаточно характерно.

Как установлено К. Ранкама, содержания в гранитах некоторых элементов (лития, бериллия, рубидия, цезия, бария, редких земель, титана, свинца) повышаются от древних докембрийских к более молодым образованиям, тогда как для других элементов, таких как иттрий, характерна обратная закономерность.

В. По составу осадочных пород

1. Из сравнения средних кларков главных элементов изверженных и осадочных пород следует, что кислород, кремний, кальций, калий имеют практически одинаковые кларки в обоих случаях, тогда как в осадочных породах алюминий, железо, магний, титан, фосфор, марганец и, особенно, натрий — имеют более или менее пониженные кларки, а водород и, прежде всего, углерод — повышенные кларки.

2. Наиболее близки к изверженным породам по кларкам сланцы, хотя и для них отмечается обеднение натрием, кальцием, магнием и небольшое обогащение кислородом, водородом, углеродом.

3. Из сравнения кларков главных элементов по отдельным разновидностям осадочных пород следует, что известняки по всем элементам, кроме кислорода, имеют более или менее резко отличные от сланцев и песчаников кларки, так особенно пониженные по кремнию и повышенные по кальцию, магнию и углероду. По существу, известняки слагаются, в основном, всего четырьмя элементами — кислородом, кальцием, магнием и углеродом, сумма кларков которых достигает 96%, вместо упоминавшихся выше 13 элементов, характерных для изверженных пород, сланцев и песчаников.

4. В осадочных образованиях наблюдается, в целом, столь же богатая гамма элементов-примесей, как и в изверженных породах. Наиболее многочисленны элементы-примеси в сланцах, наименее — в известняках; песчаники занимают промежуточное положение. В целом, кларки элементов в сланцах или близки к кларкам в изверженных породах, или отличаются от них в ту или другую сторону в 1,5–2 реже в 3 раза.

Кларки "малых" элементов в известняках, в целом, понижены в несколько раз по сравнению с кларками в сланцах. В частности, кларки промышленно важных металлов, примерно, на порядок ниже.

Очень интересные данные по составу элементов-примесей в глинах приводятся в исследовании В.П. Петрова и Н.В. Лизунова (4). Ими были произведены спектральные анализы 130-образцов уральских глин, в общей сложности на 40 элементов, из которых 9-главные и 31 элемент — примесь.

Наиболее важными являются выводы, к которым пришли указанные авторы,

исследовавшие распространение в глинах 21 элемента-примеси из 31 определенвшегося, поскольку присутствие 10 элементов (Te, P, Sb, Cd, Ta, In, Ge, Tl, Au, Pt) не было установлено из-за недостаточной чувствительности примененной методики спектрального анализа. Эти выводы следующие:

1. Существование элементов-примесей устанавливается в глинах бесспорно, причем примерно в той же гамме, что и для материнских пород.

2. Переотложенные глины значительно более богаты элементами-примесями (Cr, Ni, Co, Pb, Zr, Sn, Be, In, As, Ag) нежели глины элювиальные. Исключение составляют Nb и Li, чаще встречающиеся в элювиальных глинах, и Cu и V, распределяющиеся всюду практически одинаково.

3. Для элювиальных глин Be наиболее обычен в гранитных и "жильных" каолинах по сравнению со сланцевыми и особенно порфириновыми.

4. Присутствие Se характерно для сланцевых каолинов.

Приведенные данные бесспорно указывают, что силы выветривания недостаточны для выщелачивания элементов-примесей из вторичных продуктов, а определенное соответствие состава примесей во вторичных продуктах аналогично составу в материнских породах; сорбция безусловно положительно сказывается на накоплении микроэлементов в глинах.

§ 2. Кларки гидросферы

Гидросфера включает в себя океаны, моря, озера, реки, болота, а также воды, заключенные в литосфере (подземные воды). Наибольшее значение в балансе имеют воды океанов и морей. Общая поверхность морей и океанов 361 млн. км² или 70,8% от всей земной поверхности; объем океанических и морских вод при средней глубине 3800 м, составляет 1372 млн. куб. км. Принимая плотность морской воды равной 1,03, Кларк определил массу океанических вод в 1413.10¹⁵ тонн.

Значительно труднее определить объемы и массы других вод, перечисленных выше.

Сводная табл. 2 характеризует распределение вод в гидросфере, согласно данным приведенным у В.И.Вернадского (5), Л.К.Давыдова, Н.Г.Конкиной (6), Г.В.Богомолова (7), А.Н.Заварицкого (8).

Так как все виды вод находятся в непрерывном активном общении с литосферой, а повсеместное распространение элементов для нее установлено, то аналогичное распространение элементов закономерно и для всей гидросферы. Практика дает многочисленные примеры значительного разнообразия содержаний тех или иных элементов, в зависимости от типа и генезиса исследуемых вод.

По принятой классификации все природные воды делятся на классы по преобладающему аниону; в результате выделяются гидрокарбонатные, сульфатные и хлоридные воды. Каждый класс, в свою очередь, подразделяется на три подкласса по главным катионам — кальцию, магнию и натрию.

Таблица 2

| №№ п/п | В и д ы в о д | Объем в млн.куб. км. | В % к общим водным ресур- сам | В % к литосфере | |
|-----------|---|----------------------------|---|-----------------|----------|
| | | | | по объему | по массе |
| 1. | Воды морей и мирового океана | 1372,0 | 76,4 | 20,1 | 7,45 |
| 2. | Воды поверхности литосферы | 24,0 | 1,3 | 0,4 | 0,13 |
| | в т.ч. континентальные ледники | 23,0 | | | |
| | солёные моря - озера | 0,87 | | | |
| | пресные речные воды | 0,10 | | | |
| | пресные озера, болота | 0,03 | | | |
| 3. | Воды, заключенные в литосфере (подземные воды) до глубины 16 км | 400,0 | 22,3 | 5,9 | 2,10 |
| | в т.ч. гравитационные воды (минерализованные, межплас- товые, грунтовые, почвенные) | 270,0 | | | |
| | пленочные и волосно-пленочные | 130,0 | | | |
| | Итого в гидросфере | 1796,0 | 100,0 | 26,4 | 9,68 |

Следует отметить, что количество растворенных твердых веществ в природной воде может колебаться по весу от $n \cdot 10^{-6}\%$ в наиболее чистых природных водах до 40% в разного рода минеральных растворах, обуславливая отношение концентраций до $n \cdot 10^8$ раз. Кроме того, в воде обычно присутствуют растворенные газы, количество которых, каков бы ни был характер вод, не спускается ниже $n \cdot 10^{-3}\%$.

К сожалению, средние кларки гидросферы не вычислены из-за недостаточной изученности вод литосферы. Поскольку в гидросфере преобладают массы вод океанов и морей, средние кларки элементов в гидросфере должны быть близкими к содержаниям их в океанической и морской воде.

В табл.3 приведены кларки элементов в различных водах.

Из приведенной таблицы 3 можно сделать некоторые выводы.

А. По составу океанической и морской воды
(практически по составу гидросферы в целом)

1. Химизм гидросферы количественно (но не качественно) резко различается от химизма литосферы.

2. Главными составляющими гидросферы являются всего два элемента - кислород и водород, в сумме слагающие 96,69% массы в о д. Вместе с остальными тремя - значительно менее значущими элементами - хлором, натрием, магнием они составляют 99,78% массы гидросферы. На долю остальных 87 элементов приходится по массе всего 0,22%. Тяжелые металлические элементы содержатся в водах в исчезающе малых количествах.

Таблица 3

| №№ пп | Эле- мент | Весовые кларки ‰ | | Кларки концентра- ций в мор- ской воде | Весовые кларки ‰ | |
|----------|--------------|---|---------------------------------|---|--|--|
| | | в океаниче- ской и мор- ской воде | в литосфе- ре в сред- нем | | в речной воде | в подземных минерализо- ванных водах |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | O | 85,89 | 47,2 | 1,82 | - | - |
| 2 | H | 10,80 | 0,15 | 72,0 | - | - |
| 3 | Cl | 1,90 | 4,5.10 ⁻² | 42,2 | 1,2.10 ⁻⁶ -5,0.10 ⁻² | до 16,0 |
| 4 | Na | 1,06 | 2,64 | 0,40 | 7,0.10 ⁻⁵ -2,3.10 ⁻² | " 10,0 |
| 5 | Mg | 0,13 | 2,10 | 6,0.10 ⁻² | 6,0.10 ⁻⁶ -6,6.10 ⁻³ | " 0,5 |
| 6 | S | 8,8.10 ⁻² | 5,0.10 ⁻² | 1,76 | 3,7.10 ⁻⁶ -1,7.10 ⁻² | " 1,5 |
| 7 | Ca | 4,0.10 ⁻² | 3,6 | 1,1.10 ⁻² | 2,2.10 ⁻⁵ -1,7.10 ⁻² | " 0,2 |
| 8 | K | 3,8.10 ⁻² | 2,60 | 1,5.10 ⁻² | 3,8.10 ⁻⁶ -3,4.10 ⁻³ | " 0,1 |
| 9 | Br | 6,5.10 ⁻³ | 1,6.10 ⁻⁴ | 40,5 | - | " 1,0.10 ⁻² |
| 10 | C | 3,0.10 ⁻³ | 0,1 | 3,0.10 ⁻² | 1,2.10 ⁻³ -1,0.10 ⁻² | " 1,6.10 ⁻¹ |
| 11 | Sr | 1,3.10 ⁻³ | 4,0.10 ⁻² | 3,0.10 ⁻² | ? -2,3.10 ⁻⁵ | " 5,0.10 ⁻³ |
| 12 | B | 3,6.10 ⁻⁴ | 27,6 | 1,3.10 ⁻⁵ | 4,8.10 ⁻⁶ -1,2.10 ⁻² | " 5,0.10 ⁻³ |
| 13 | Si | 4,6.10 ⁻⁴ | 3,0.10 ⁻⁴ | 1,53 | - | " 1,2.10 ⁻⁴ |
| 14 | F | 1,4.10 ⁻⁴ | 2,7.10 ⁻² | 5,2.10 ⁻³ | 2,0.10 ⁻⁶ -6,0.10 ⁻⁵ | " 1,0.10 ⁻³ |
| 15 | Al | 1,0.10 ⁻⁴ | 8,80 | 1,1.10 ⁻⁵ | 4,2.10 ⁻⁶ -1,7.10 ⁻³ | " 1,0.10 ⁻⁴ |
| 16 | N | 5,2.10 ⁻⁵ | 1,0.10 ⁻² | 5,2.10 ⁻³ | 1,8.10 ⁻⁶ -2,5.10 ⁻³ | " 3,0.10 ⁻³ |
| 17 | Rb | 2,0.10 ⁻⁵ | 3,0.10 ⁻² | 6,5.10 ⁻⁴ | - | - |
| 18 | Lt | 1,0.10 ⁻⁵ | 6,5.10 ⁻³ | 1,5.10 ⁻³ | 3,2.10 ⁻⁶ -1,0.10 ⁻⁵ | " 1,0.10 ⁻³ |
| 19 | P | 6,0.10 ⁻⁶ | 8,10 ⁻² | 7,5.10 ⁻⁵ | 8,8.10 ⁻⁷ -6,5.10 ⁻⁵ | " 3,0.10 ⁻³ |
| 20 | Ba | 5,0.10 ⁻⁶ | 5,0.10 ⁻² | 1,0.10 ⁻⁴ | - | " 4,0.10 ⁻³ |
| 21 | I | 5,0.10 ⁻⁶ | 3,0.10 ⁻⁵ | 1,7.10 ⁻¹ | 3,8.10 ⁻⁸ -1,3.10 ⁻⁷ | " 4,0.10 ⁻³ |
| 22 | Cu | 4,5.10 ⁻⁶ | 1,0.10 ⁻² | 4,5.10 ⁻⁴ | ? -2,1.10 ⁻⁶ | " 1,0.10 ⁻³ |
| 23 | As | 1,4.10 ⁻⁶ | 5,0.10 ⁻⁴ | 2,8.10 ⁻³ | 2,0.10 ⁻⁷ -9,3.10 ⁻⁵ | " - |
| 24 | Fe | 1,1.10 ⁻⁶ | 5,10 | 2,2.10 ⁻⁷ | 1,0.10 ⁻⁶ -4,6.10 ⁻³ | " 5,0.10 ⁻³ |
| 25 | Zn | 1,0.10 ⁻⁶ | 5,0.10 ⁻³ | 2,0.10 ⁻⁴ | ? -1,2.10 ⁻³ | " - |
| 26 | Mn | 5,5.10 ⁻⁷ | 9,0.10 ⁻² | 6,1.10 ⁻⁶ | 2,8.10 ⁻⁶ -7,7.10 ⁻⁴ | " 5,0.10 ⁻⁴ |
| 27 | Pb | 4,5.10 ⁻⁷ | 1,6.10 ⁻³ | 3,0.10 ⁻⁴ | - | - |
| 28 | Se | 4,0.10 ⁻⁷ | 6,0.10 ⁻⁵ | 6,7.10 ⁻² | - | - |
| 29 | Sn | 3,0.10 ⁻⁷ | 4,0.10 ⁻³ | 8,0.10 ⁻⁵ | - | - |
| 30 | Cs | 2,0.10 ⁻⁷ | 7,0.10 ⁻⁴ | 3,0.10 ⁻⁴ | - | - |
| 31 | Mo | 1,2.10 ⁻⁷ | 3,0.10 ⁻⁴ | 8,0.10 ⁻⁵ | - | - |
| 32 | U | 9,0.10 ⁻⁸ | 3,0.10 ⁻⁴ | 3,0.10 ⁻⁴ | - | - |
| 33 | Ga | 5,0.10 ⁻⁸ | 1,5.10 ⁻³ | 3,3.10 ⁻⁵ | - | - |
| 34 | Th | 5,0.10 ⁻⁸ | 8,0.10 ⁻⁴ | 6,2.10 ⁻⁵ | - | - |
| 35 | Ce | 4,0.10 ⁻⁸ | 4,5.10 ⁻³ | 8,7.10 ⁻⁶ | - | - |
| 36 | Ni | 3,0.10 ⁻⁸ | 8,0.10 ⁻³ | 4,0.10 ⁻⁶ | - | - |

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----|----|----------------------|---------------------|---------------------|----------------------|------------------------|
| 37 | V | $3,7 \cdot 10^{-8}$ | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | $2,0 \cdot 10^{-6}$ | - | - |
| 38 | La | $3,0 \cdot 10^{-8}$ | $1,8 \cdot 10^{-3}$ | $1,7 \cdot 10^{-5}$ | - | - |
| 39 | Y | $3 \cdot 10^{-8}$ | $2,8 \cdot 10^{-3}$ | $1,1 \cdot 10^{-5}$ | - | - |
| 40 | Hg | $3,0 \cdot 10^{-8}$ | $7,0 \cdot 10^{-6}$ | $4,3 \cdot 10^{-3}$ | - | - |
| 41 | Ag | $2,5 \cdot 10^{-8}$ | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $2,5 \cdot 10^{-3}$ | $6,0 \cdot 10^{-12}$ | $-6,5 \cdot 10^{-9}$ |
| 42 | Bi | $2,0 \cdot 10^{-8}$ | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $1,0 \cdot 10^{-3}$ | - | - |
| 43 | Co | $1,0 \cdot 10^{-8}$ | $3,0 \cdot 10^{-3}$ | $3,3 \cdot 10^{-6}$ | - | - |
| 44 | Sc | $4,0 \cdot 10^{-9}$ | $6,0 \cdot 10^{-4}$ | $6,7 \cdot 10^{-6}$ | - | - |
| 45 | Au | $6,0 \cdot 10^{-10}$ | $5,0 \cdot 10^{-7}$ | $1,2 \cdot 10^{-3}$ | $3,0 \cdot 10^{-13}$ | $-1,0 \cdot 10^{-9}$ |
| 46 | Ra | $1,6 \cdot 10^{-15}$ | - | - | - | - |
| 47 | Ge | присутст. | $7,0 \cdot 10^{-4}$ | ? | - | - |
| 48 | Ti | -"- | 0,6 | ? | - | до $4,0 \cdot 10^{-4}$ |
| 49 | W | -"- | $1,0 \cdot 10^{-4}$ | ? | - | - |
| 50 | Cd | -"- | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | ? | ? | $-5,4 \cdot 10^{-5}$ |
| 51 | Cr | -"- | $2,0 \cdot 10^{-2}$ | ? | - | - |
| 52 | Tl | -"- | $3,0 \cdot 10^{-4}$ | ? | - | - |
| 53 | Sb | -"- | $4,0 \cdot 10^{-5}$ | ? | - | - |
| 54 | Zr | -"- | $2,0 \cdot 10^{-2}$ | ? | - | - |
| 55 | Pt | -"- | $5,0 \cdot 10^{-7}$ | ? | - | - |

Примечание: 1. Кларки морской и океанической воды (столбец 3) приводятся по Мэзону(9); кларки литосферы (столбец 4) по А.П.Виноградову (1).

2. То же для речных вод - по В.И.Вернадскому.

3. То же для подземных минерализованных - по А.М.Овчинникову (10)

4. Растворенные газы не учитываются.

3. В гидросфере, по сравнению с литосферой, лишь кислород, водород, хлор, сера, бром и бор имеются в избытке. Остальные элементы, такие как натрий, медь, углерод, находятся в несколько меньших количествах, а все тяжелые металлические элементы обладают кларками в десятки тысяч или даже миллионы раз меньше.

4. Некоторые элементы, тесно связанные в литосфере (как например К и Na), разделяются в гидросфере. Так Na выносится растворами из литосферы в море, а К усваивается из растворов растительностью и адсорбируется природным поглощающим комплексом.

Б. По составу речных вод

1. Главнейшими минерализаторами речных вод являются Cl и Na, а так же на одинаковых правах S, Ca, Si и C. Однако даже в сильно минерализованных водах сумма кларков этих элементов не превышает 0,12% по весу. Остальные элементы в сумме имеют кларки около 0,02%.

2. По некоторым элементам-примесям (Cl, Na, S, Ca, Mg, K, F, Sr, Y, Ag) кларки речных вод, даже самых минерализованных, не достигают кларковых содержаний в водах морей и океанов, оставаясь в большинстве случаев на 1-3 порядка ниже.

3. Для ряда элементов (Si, C, Fe, N, Al, Zn, Mn, As, P, Au) кларки речных вод в той или иной степени выше кларковых содержаний для морей и океанов (например, Fe, Zn, Mn — на 3 порядка), хотя, в то же время, их абсолютная величина ничтожна (н. 10^{-2} — н. 10^{-9} %).

4. Кларки некоторых элементов (например, Li и Cu) в обоих классах вод являются близкими.

5. Речные воды, чаще всего, принадлежат к гидрокарбонатному классу; значительно меньше рек сульфатного и еще менее — хлоридного классов. Наименьшей минерализацией, определяемой несколькими десятимиллионными либо миллионными долями %, характеризуются воды континентальных ледников и зоны вечной мерзлоты. Эти воды при своем возникновении настолько чисты, что их можно употреблять вместо дистиллированной воды. Обычно же минерализация рек выше и определяется, например, для Невы — 57 мг/л ($5,7 \cdot 10^{-3}$ %); для Днепра — 124 мг/л ($1,24 \cdot 10^{-2}$ %); для Нила — 1580 мг/л ($1,58 \cdot 10^{-1}$ %). Озера с пресной водой повторяют, как правило, состав питающих их рек. Химический состав болотных вод характеризуется обилием в них разного рода органических кислот — ульминовой, гуминовой и т.п. Характерно также сезонное изменение состава вод рек, озер и болот.

6. Озера, имеющие твердый остаток больше 1 г/л ($>0,1$ %), относятся к водоемам с высокой соленостью. Крупнейшим озером подобного типа является Каспийское море. Химический состав воды подобных водоемов аналогичен по большинству показателей, составу воды морей и океанов, однако часто от-

мечается повышение кларка бора, иногда брома.

В. По составу подземных минерализованных вод

1. Минерализованные воды резко выделяются своей высокой нагрузкой. По В.И.Вернадскому (5) нижней границей минерализованных вод является соленость не ниже 1 г/л (0,1%), а рассолов 50 г/л (5,0%). Элементы, входящие в состав нагрузки рассматриваемых вод, по А.М.Овчинникову (10) можно разбить на 4 группы:

- 1) элементы, составляющие основную массу растворимых в воде веществ: Na, K, Ca, Mg, Cl, S, N, O, H, C, Fe, Al, Si.
- 2) элементы, встречающиеся в малых количествах: Li, Rb, Sr, Ba, Pb, Zn, Cu, Ni, Mn, Br, I, F, B, P, As.
- 3) элементы, встречающиеся редко и в крайне малых количествах Cr, Co, Tl, In, Ga, Ge, Cl, Zr, Ti, V, Hg, Bi, Cd, W, Se, Te, Mo, Ag, Au, Be, Sn, Sb.
- 4) радиоактивные элементы U, Ra, Th, Rn и др.

Большой интерес с поисковой точки зрения представляют собой воды квеинильного происхождения, которые могут рассматриваться как "отработанные" (по А.Г.Бетехтину (11)), иначе сбросившие свою нагрузку гидротермы. Для этих вод характерны повышенные содержания тяжелых металлов.

2. Химизм межпластовых вод, по А.А.Саукову (12), обуславливается составом пород, по которым циркулируют эти воды; однако он может изменяться под влиянием трещинных вод. Общая минерализация межпластовых вод сильно варьирует в пределах от десятых долей до тридцати и более граммов на литр, причем, как правило, с глубиной возрастает. Главными минерализаторами являются Cl, Na, S, Ca, HCO₃. Железо, алюминий и остальные тяжелые металлы содержатся в ничтожнейших количествах (доли-единицы микрограмма на литр). Межпластовые воды, по-видимому, являются основными в балансе гравитационных вод литосферы.

3. Минерализация грунтовых вод, по А.А.Саукову (12), определяется многими факторами: составом водовмещающих пород, климатом, характером различных вод, питающих грунтовые воды и т.п.

В засушливых областях общая минерализация грунтовых вод, благодаря капиллярному подъему и испарению, может быть весьма значительной (до 100 - 150 г/л), тогда как во влажном климате она сравнительно небольшая (от десятых долей до нескольких граммов на литр).

На характер минерализации грунтовых вод значительно влияет растительность, благодаря потреблению воды и извлечению K, Ca, P, N, с оставлением в водах Cl, Mg, S. Содержания тяжелых металлов в грунтовых водах по сумме металлов определяются единицами или десятками микрограммов на литр.

4. Почвенные воды, по А.А.Саукову (12), обладают весьма высокой ми -

нерализацией, определяемой единицами-сотнями граммов на литр. Таким образом, хотя общая масса почвенных вод сравнительно ничтожна, однако, по мнению В.И.Вернадского (5), почвенные растворы бассейна реки определяют собой основную составную часть солевого состава речной воды.

Минерализация почвенных вод является сложной функцией минерального и органического состава самой почвы, количества метеорных осадков, воздействия животного и растительного мира, бактерий и т.п. В этих водах обязательно содержится углекислота и свободный кислород, щелочные и щелочно-земельные металлы, хлор, фосфор, аммоний, а также редкие и рассеянные элементы, имеющиеся в самой почве. По А.П.Виноградову (1) в почвенных растворах содержится: бора около 10%, марганца — 1-10%, меди и цинка около 1%, мышьяка — 5-10%, селена — больше 10%, иода — около 10%, редких земель — около 10% и т.п. от всего количества этих же элементов находящихся в почвах. Вместе с тем, абсолютные содержания тяжелых металлов в почвенных растворах, как правило, ничтожны и определяются долями либо целыми микрограммами на литр.

5. Воды молекулярно-пленочные и волосно-пленочные необходимо считать неотделимой составной частью пород, в которых они находятся. По этой причине имеющиеся скудные сведения по химизму этих вод приведены в разделе, где рассматривается безминеральное существование элементов в горных породах. Здесь приведем самые общие сведения.

По разным источникам пленочные и волосно-пленочные воды составляют в породах около 2,0% по объему или около 0,7% по массе.

Химизм пленочных и волосно-пленочных вод изучен слабо, однако, теснейшее общение воды, являющейся универсальным растворителем, с породой не может не повести к возникновению многокомпонентных растворов.

По мнению многих исследователей наблюдаемая высокая электропроводность горных пород, даже в зонах вечной мерзлоты объясняется электропроводностью пропитывающихся их минерализованных водных растворов по системе сообщающихся пор и трещин.

§ 3. Кларки атмосферы

Атмосфера является внешней оболочкой земного шара. Считают, что верхняя граница ее по наблюдениям над полярными сияниями находится на высоте 1000 км нижняя граница газообразного состояния в литосфере порядка 60-100 км. В этих пределах вес атмосферы равняется $5 \cdot 10^{15}$ тонн, что составляет около 0,05% веса твердой земной коры.

Наибольший интерес с точки зрения геохимии представляет непосредственно прилегающая к земной поверхности часть атмосферы, называемая тропосферой. Толщина тропосферы, в зависимости от географических координат, меняется от 7-8 км (над полюсами) до 16-18 км (над экватором).

Состав тропосферы, за вычетом водных паров, по А.А.Саукову (12),

в процентном отношении выражается следующим образом:

| | | | |
|-----------------|---------|----|-----------|
| N | - 75,51 | Ne | - 0,0012 |
| O | - 23,01 | Kr | - 0,0003 |
| Ar | - 1,28 | He | - 0,00007 |
| CO ₂ | - 0,04 | Xe | - 0,00004 |

Отсюда следует, что главными элементами тропосферы являются : азот, кислород и аргон, в сумме составляющие 99,80% ее массы.

Помимо этих основных компонентов в составе тропосферы присутствуют различные примеси. В число примесей должны входить пары всех элементов и их соединений в количествах, определяемых упругостями испарения этих веществ при нормальных условиях. Однако в силу трудностей обнаружения малых количеств, среди примесей в тропосфере уверенно устанавливаются лишь некоторые элементы, в частности, ртуть (0,02 γ на 1 м³), иод (примерно 1 γ в 1 м³, а на берегах морей 6-52 γ / м³), а также эманация радия (около $n \cdot 10^{-13}$ кюри).

Кроме этих постоянных примесей, в ряде мест обнаружены некоторые газы и пары, поступающие в тропосферу в результате специфических процессов органического и неорганического характера. Этим объясняется присутствие в тропосфере метана и других углеводородов, сероводорода, а так же повышенных содержаниях углекислоты. Наиболее примечательными являются газообразные выделения вулканов, фумарол, мофетт, сольфаторов, содержащие CO₂, CO, H₂, N₂, SO₂, S₂, Cl₂, H₂O, H₂S, HCl, HF, B(OH)₃, NH₃, CH₄, O₂, Ar, He, хлориды и фториды металлов, сульфиды мышьяка и др.

§ 4. Кларки биосферы

Биосфера состоит из растений, животных и микроорганизмов и охватывает собой нижнюю часть тропосферы (до 5 км), вероятно всю гидросферу и тонкий слой литосферы мощностью до 1800 м.

Биосфера обычно подразделяется на три биоцикла - наземный, проточных вод и морской, из которых последний играет главенствующую роль.

По Ранкама и Сахама (3), масса биосферы составляет одну миллионную долю массы литосферы.

Несмотря на столь малый относительный вес, геохимический эффект биосферы весьма примечателен. Так, большая часть, если не все количество свободного кислорода в атмосфере является следствием химической активности биосферы - результатом реакций фотосинтеза. Меловые утесы и коралловые рифы, кремнистые отложения на многих миллионах кв. км океанического дна, многие месторождения, часто большой значимости, как рудные, так и других полезных ископаемых - представляют дополнительные существенные доказательства биохимической деятельности больших масштабов.

По современным подсчетам масса животного мира составляет около 1/2000 массы растительного.

В таблице 4 приведены, согласно Ранкама и Сахама (3), результаты химических анализов, в пересчете на сухой вес, человеческого тела и травы альфальфа.

При рассмотрении таблицы надо учитывать, что по В.И.Вернадскому (5) вода составляет не менее 75% веса всей биосферы, а для растительности—30-95%.

Таблица 4

| № пп | Элемент | В %% на сухой вес | | В среднем | | Примечание |
|------|---------|-------------------|-----------------|---------------------|---------------------|---|
| | | Взрослый человек | Трава альфальфа | В литосфере в % | В гидросфере в % | |
| 1 | C | 48,43 | 45,37 | 0,1 | $3,0 \cdot 10^{-3}$ | Кроме того, в биосфере обязательно присутствуют микроэлементы, каждый в тысячных и меньших долях процентов. Среди них установлены: Cu, B, Mo, Mn, Zn, Si, Al, Ti, V, Cr, Os, Co, Ni, As, I, F, Ga, Li, Be, Se и др. |
| 2 | O | 23,70 | 41,04 | 47,20 | 85,89 | |
| 3 | N | 12,85 | 3,30 | $1,0 \cdot 10^{-2}$ | $5,2 \cdot 10^{-5}$ | |
| 4 | H | 6,60 | 5,54 | 0,15 | 10,80 | |
| 5 | Ca | 3,45 | 2,31 | 3,60 | $4,0 \cdot 10^{-2}$ | |
| 6 | S | 1,60 | 0,44 | $5,0 \cdot 10^{-2}$ | $8,8 \cdot 10^{-2}$ | |
| 7 | P | 1,58 | 0,28 | $8,0 \cdot 10^{-2}$ | $6,0 \cdot 10^{-6}$ | |
| 8 | Na | 0,65 | 0,16 | 2,64 | 1,06 | |
| 9 | K | 0,55 | 0,91 | 2,60 | $3,8 \cdot 10^{-2}$ | |
| 10 | Cl | 0,45 | 0,28 | $4,5 \cdot 10^{-2}$ | 1,90 | |
| 11 | Mg | 0,10 | 0,33 | 2,10 | 0,13 | |
| | Σ | 99,96 | 99,96 | 68,58 | 99,95 | |

Относительно данных приведенных в таблице 4 следует указать:

1. Несмотря на одинаковость сумм кларков по 11 основным элементам биосферы, четко различимы разные содержания отдельных элементов, составляющих животный и растительный мир. Особенно резки колебания содержания фосфора, серы, азота, натрия, имеющие повышенные кларки для животного мира, тогда как кислород имеет повышенный кларк в растительном мире.

2. Наибольшее сходство по сумме кларков 11 элементов, перечисленных в таблице, можно установить, как и следовало ожидать, между биосферой и гидросферой, в то время как состав литосферы резко отличен.

3. На тяжелые металлы в биосфере приходится ничтожное количество массы, но их роль в жизнедеятельности организмов огромна. Так, микроэлементы входят в состав органических соединений, обладающих специальными функциями (ферменты, витамины, гормоны); некоторые элементы (бор, марганец, цинк, медь и др.) выступают в роли активаторов фотосинтеза, повышают гидрофильность протоплазмальных коллоидов и стимулируют рост; другие (молибден, ванадий, марганец, осмий) катализируют процесс фиксации азота; третьи — изменяют набухаемость, вязкость и проницаемость протоплазмы или входят в состав строения клеток (кремний).

4. Органическая жизнь имеет очень глубокие корни в неорганической субстанции. Согласно положениям классической физиологии, главные минеральные питательные элементы биосферы: азот, сера, фосфор, калий, кальций, магний и железо, а также микроэлементы, потребляются из литосферы и гидросферы.

Некоторые виды растительного и животного мира аккумулируют отдельные элементы. Эта способность организмов установлена в отношении цинка, меди, лития, золота, молибдена, ртути, иода и др. Так, на это указывает обогащение зол некоторых ископаемых углей литием, бериллием, германием, бором, кобальтом, скандием и многими другими элементами.

§ 5. Общие выводы из таблиц кларков

Подводя итоги, отметим, что приведенные данные подтверждают закон повсеместного распространения элементов во всех геосферах. Это обстоятельство необходимо принимать во внимание и учитывать при проведении любых геохимических исследований поискового характера.

Наряду с этим подчеркнем, что в геосферах имеются более или менее ограниченные по размерам участки, на которых взаимоотношения элементов и их кларков весьма заметно отличаются от приведенных выше перечней и величин. Таковы прежде всего рудные месторождения. Здесь кларки кислорода, кремния и алюминия часто имеют ничтожные значения (в сплошных сульфидных рудах), в то время как содержания остальных металлических элементов, обладающих обычно ничтожными кларками, доходят до единиц и даже десятков процентов. Аналогичные картины, только более сглаженные по амплитудам, имеют место на участках первичных и, особенно, вторичных ореолов рассеяния месторождений. Последнее и обосновывает применение литохимических исследований в геолого-поисковых целях.

В результате взаимодействия с рудными месторождениями воды могут приобретать специфические черты, выражающиеся в том, что содержания металлов и некоторых их неизбежных спутников в рудных районах возрастают аномально высоко по сравнению с фоновым содержанием в безрудных районах. Так, вблизи сульфидных рудных месторождений воды приобретают кислотный характер, а содержания в них тяжелых металлов превосходят в десятки-сотни раз кларки их в пресных и минерализованных водах. Подобные явления лежат в основе использования гидрогеохимических приемов в поисковых целях.

Давно известно, что вблизи месторождений радиоактивных руд в почвенном воздухе резко возрастает содержание радона, торона, гелия, установлено повышенное содержание ртути в почвенном воздухе вблизи ртутных месторождений и недостаток кислорода и избыток углекислоты в верхней части полиметаллических месторождений. Отмечается обогащение сернистым газом почвенного воздуха над сульфидами, а над углем — углекислотой. Эти факты и соображения положены в основу атмосферических методов поисков рудных месторождений.

Наконец, известно, что растительность на участках вблизи рудных месторождений обогащается химическими элементами свойственными месторождениям. Так, согласно В.П.Виноградову (I), обогащение трав упомянутыми металлами на молибдено- и бериллиеносных участках может привести к заболеванию скота. Известны и другие факты из этой области. Указанная связь между рудным месторождением и химическим составом произрастающей над ним растительности лежит в основе биогеохимических методов рудных поисков.

§ 6. Основные причины повсеместного распространения элементов

Сравнение химических составов изверженных пород литосферы Земли, метеоритов и солнечной атмосферы, по данным, приведенным в книге К. Ранкама и Сахама (3), показывает, что из 88 земных элементов, содержания которых характеризуется количественно, 86 имеются в составе метеоритов и 61 — в составе солнечной атмосферы. Поскольку Солнце является старейшим членом солнечной системы и, вероятно, что и Земля и метеориты связаны с Солнцем генетическими узлами — постольку обосновано предположение, что повсеместное распространение элементов, передано Земле и метеоритному веществу как наследственное общее свойство.

При остывании и кристаллизации начальных расплавов — растворов, образующиеся из них изверженные породы естественно оказывались многокомпонентными. Механизм попадания элементов в первичные кристаллы связан с проявлением законов распределения, кристаллохимии и изоморфизма, а в отношении ряда микроэлементов сводится к физическому явлению захвата и к включениям.

В конечном итоге, в твердой и жидкой составляющих изверженных горных пород, возникают образования типа растворов. При выветривании этих пород и появлении разного рода вторичных образований многокомпонентность передается и последним. При процессах выветривания в поверхностных условиях известная часть компонентов твердой фазы переходит в водные растворы, а из них в гидросферу и биосферу.

В геологически историческое время результативность закона повсеместного распространения элементов поддерживается вследствие, по крайней мере, двух причин, имеющих место и в настоящее время: миграцией и природными радиоактивными превращениями элементов. Первая причина приводит, по-видимому, к значительно большим результатам, чем вторая.

Под миграцией будем понимать различные перемещения элементов, как внутри геосфер, так и между ними, совершаемые под влиянием целого комплекса разнообразных механических, физических, химических и физико-химических причин, как в поверхностных, так и в глубинных условиях.

Вторая причина — образование элементов радиогенным путем — действует одинаковым образом во всех геосферах, и во все время их существования.

Ниже, в соответствии с данными Ранкама (13), в сжатом виде приведены фактические сведения по радиоактивным превращениям на земле.

В природе известны два основных пути преобразования ядер атомов:

- а) самопроизвольный радиоактивный распад;
- б) вызванные радиоактивные превращения.

Самопроизвольному радиоактивному распаду подвержено значительное количество элементов. Число естественно радиоактивных ядер достигает 60; однако только три семейства, включающие в себя все природные радиоэлементы с большими атомными номерами, пользуются наибольшей известностью. Это семейства урана, тория, актиния. Кроме этих семейств, в природе известен 21 оди — ночный радиоактивный изотоп, а именно: P^1 , T^3 , C^{14} , K^{40} , V^{50} (?), Ca^{48} , Rb^{87} , Zr^{96} , In^{113} , In^{115} , Sb^{123} , Sn^{124} , Te^{130} , I^{129} (?), La^{138} , Nd^{150} (?), Sm^{147} , Lu^{176} , W^{180} , Re^{187} , Bi^{209} .

Наибольшее значение в этом ряду имеют распады калия и рубидия. В результате распада всех упомянутых элементов возникает новообразования в виде стабильных изотопов: Pb^{206} , Pb^{207} , Pb^{208} , He^4 , H^1 , He^3 , N^{14} , Ca^{40} , Ar^{40} , Cr^{50} , Tl^{50} , Sc^{48} , Sr^{87} , Nb^{96} , Sn^{115} , Te^{123} , Sb^{124} , I^{130} , Xe^{130} , Xe^{129} , Ce^{138} , Ba^{138} , Pm^{150} , Nd^{143} , Hf^{176} , Os^{187} , Tl^{205} .

В конечном итоге, благодаря реакциям естественной радиоактивности, наблюдается неуклонное преобразование (с уменьшением распространенности) атомов урана, тория, калия, рубидия и некоторых других элементов в атомы свинца, гелия, кальция, аргона и др. элементы с одновременным ростом их количества.

Радиоактивные превращения в природе обусловлены естественно происходящими ядерными реакциями земного вещества с гамма и альфа-частицами, протонами, нейтронами и мезонами. Перечисленные инициаторы возникают на земле как следствие естественного радиоактивного распада (гамма и альфа-частицы), так и в результате самих реакций вызванной радиоактивности, особенно при ядерном делении (нейтроны). Протоны высоких энергий приносятся космическим излучением. Это же излучение при взаимодействии его с атмосферой земли, приводит к возникновению в качестве вторичных продуктов нейтронов, мезонов и гамма-лучей.

Из рассматриваемых реакций наиболее известны реакции деления тяжелых ядер урана под влиянием взаимодействия с нейтронами и реакции взаимодействия гамма и альфа-частиц, протонов и нейтронов с легкими атомами (дейтерием, литием, бериллием, бором, азотом, натрием, фтором, хлором, магнием, алюминием и т.п.). В результате возникают новообразования, оказывающиеся тоже легкими атомами (с массовыми числами до 30-40), но других характеристик.

При делении урана образующиеся осколки состоят преимущественно из ядер средних атомов, с массовыми числами от 30-80 до 130-140. (в том числе,

ядра атомов олова, молибдена, бария, некоторых редких земель, брома, иода, циркония, криптона, ксенона и др. , в общей сложности, с учетом изотопов - до 100 пар.)

Характерной чертой природных реакций вынужденной радиоактивности является возникновение дополнительных количеств легких и средних по массе атомов (порядка до 100-130), при безвозвратном исчезновении тяжелых атомов.

Оценивая значимость процессов радиоактивных превращений в интересующем нас направлении, отметим, что достаточного числа материалов, хотя бы для приближенных количественных определений, нет. Однако неоспоримо одно, что благодаря этим процессам во всех верхних геосферах Земли образовывались и неуклонно образуются из одних элементов, обладающих свойственными им характеристиками, совершенно другие.

ВАЖНЕЙШИЕ ВИДЫ И ФОРМЫ СУЩЕСТВОВАНИЯ
ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДЕ

Виды и формы существования элементов в природе весьма многообразны. Имея в виду практическое назначение настоящей работы (а также исключительное значение со всех точек зрения каменной оболочки земли-литосферы), особенное внимание обращается на установление важнейших для нужд прикладной геохимии видов и форм существования элементов применительно к литосфере. Для других геосфер интересующий нас вопрос рассмотрен попутно и менее подробно. Поскольку преобладающая масса вещества литосферы сосредоточена в изверженных породах (95%), суждение о главном виде существования элементов будет выноситься на основании поведения его в изверженных породах.

Повседневная практическая работа геологов свидетельствует, что одним из важнейших видов существования элементов в литосфере является минеральный, причем под минералами понимаются природные химические соединения обычно кристаллические (т.е., с закономерно ориентированными в пространстве атомными и ионными решетками). Однако это не единственный вид существования элементов, поскольку химическими анализами мономинеральных фракций и отдельных минералов, из числа казалось бы наиболее "чистых" (например, для случая кварца - из оптических разностей), легко устанавливаются элементы, не требуемые каноническими формулами анализируемых минералов. Предпринятые тщательные попытки обнаружить внутри минералов-носителей какие-либо посторонние минеральные включения, присутствием которых можно было бы объяснить существование элементов примесей, в подавляющем числе случаев положительных результатов не дали. Для большого числа элементов, например, галлия, рения, гафния, рублидия, индия, благородных газов, короткоживущих радиоактивных элементов, не приходится ожидать положительных результатов, поскольку они вообще не способны создавать собственные минералы.

Такое поведение элементов в природе рационально назвать безминеральным, подчеркивая тем самым наиболее существенную его сторону. Таким образом, устанавливаются два качественно различных вида существования элементов в литосфере - минеральный и безминеральный.

В качестве примера можно взять любой элемент из числа имеющих собственные минералы. Наиболее типичными, на наш взгляд, могут являться литий, мышьяк, ртуть. Все они образуют ряд минералов, но существуют и в других формах - литий изоморфно замещает магний в его минералах, значительные количества мышьяка присутствуют в поровых водах пород, а пары ртути обнаруживаются в почвах. Если помимо литосферы привлечь к рассмотрению и другие геосферы, то число элементов существующих в безминеральном виде чрезвычайно расширится, поскольку главными формами существования элементов в гидросфере, атмосфере и биосфере являются растворы, пары и органические соединения.

Вместе с тем, опыт показывает, что элементы, независимо от того проявляются ли они в минеральном или безминеральном видах, способны находиться либо в рассеянном состоянии с содержаниями близкими к кларковым, либо в состоянии концентрации с содержаниями во много раз большими кларков, как это имеет место в рудных месторождениях.

Таким образом, устанавливаются два количественно различных вида существования элементов в земной коре — рассеянный и концентрированный.

Из числа элементов, дающих собственные минералы, типичны хром и железо. В виде хромита и магнетита они часто бывают рассеяны в породах и в то же время дают концентрации в виде хромитовых и магнетитовых месторождений.

Из элементов, не образующих собственных минералов и обычно рассеянных, можно указать на рений, гафний и индий, которые наблюдаются в концентрированном состоянии — первый — в молибдене, второй — в цирконе и третий — в сульфидных рудах свинца и цинка.

§ I. Минеральный и безминеральный виды существования элементов

М и н е р а л ь н ы й в и д

Под минеральным видом существования элементов будем понимать такой вид, при котором элементы закономерным образом входят в минерал, являются его обязательными составными частями, подчиняющимися определенным стехиометрическим соотношениям. Это и позволяет отразить состав минерала в целом и долю участия каждого элемента определенным химическим уравнением. Подобный вид существования является важнейшим для литосферы, а принимая воду за минерал, для гидросферы и биосферы. Для атмосферы, если отвлечься от случайных механических взвесей — он не характерен.

В настоящее время насчитывается свыше двух тысяч самых разнообразных минералов, а с учетом разновидностей значительно больше. Однако, различные минералы по разному участвуют в строении литосферы — с некоторыми из них мы постоянно встречаемся в повседневной геологической практике, другие же принадлежат к числу редких и крайне редких. Так, согласно данным В.Н. Лодоchnikova (14), лишь 65-70 минералов встречаются особенно часто, и из них только 20 - 25 минералов слагают массивы горных пород, хотя породобразующими являются 220-230 минералов (в данном случае считаются наименования минералов, хотя некоторые из них отличаются друг от друга своими свойствами лишь весьма незначительно.)

Согласно подсчетам Кларка, средний минеральный состав земной коры на глубину 16 км от поверхности может быть выражен в виде ограниченного числа минералов (в процентах к массе):

| | | |
|------------------------------------|--|---------------|
| Полевые шпаты | { ортоклаз альбит анортит } | 59,5% |
| кварц | | 12,0% |
| с л ю д а | | 3,8% |
| железо-магнезиаль- ные силикаты | { авгит роговая обманка оливин } | 16,8% |
| рудные минералы | | 3,9% |
| прочее, вода | | 4,0% |
| С у м м а | | 100,0% |

Для общей ориентировки в этом вопросе приводим сводные таблицы 5 и 6. Таблица 5 составлена по данным Н.А.Смолянинова (15) Она характеризует долю участия минералов различных классов общепринятой классификации в строении земной коры.

Таблица 6 составлена по данным Н.А.Смолянинова (15), А.Г.Бетехтина (16) и Э.С.Дана (17). Она характеризует количество минералов, у которых в строении решеток как обязательная составная часть принимает участие тот или иной элемент.

Таблица 5

| №№ пп | Минеральный класс | Минималь- ное коли- чество ми- нералов | Слагае- мый со- став кору % вес | Элементы, чаще всего слагающие минералы данного класса |
|----------|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | Элементы | 90 | 0,10 | Платина и ее спутники, золото, серебро, медь, ртуть, углерод, сера, висмут. |
| 2 | Сульфиды, селениды, теллуриды, антимониды, арсениды | 200 | 0,25 ^x | Сера, селен, теллур, сурьма, мышьяк, железо, медь, свинец, цинк, серебро, кобальт, никель, ртуть, висмут, молибден, золото. |
| 3 | Окислы | 200 | 17,0 ^{xx} | Кислород, кремний, железо, алюминий, водород, титан, марганец, хром, олово, тантал, ниобий, редкие земли. |
| 4 | Силикаты | 800 | 80,0 | Кремний, кислород, алюминий, железо, кальций, натрий, калий, магний, реже марганец, титан, бор и др. |
| 5 | Карбонаты | 80 | 1,7 | Углерод, кислород, кальций, магний, менее железо, натрий, барий, стронций, медь, свинец, цинк. |
| 6 | Бораты | 40 | незначи- тельно | Бор, кислород, кальций, магний, натрий, водород, иногда сера и хлор |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----|---------------------------------|--------------------|---------------|--|
| 7 | Фосфаты, арсенаты, ванадаты | 350 | 0,70 | Фосфор, мышьяк, ванадий, кислород, кальций, магний, железо, марганец, отчасти алюминий, водород, редко свинец, медь, цинк, хлор, фтор, уран. |
| 8 | Сульфаты | 260 | 0,10 | Сера, кислород, натрий, калий, магний, кальций, алюминий, железо, водород, реже медь, свинец, цинк, барий, стронций. |
| 9 | Хроматы, молибдаты, вольфраматы | 15 | незначительно | Хром, молибден, вольфрам, кислород, свинец, медь, кальций, железо, марганец, водород. |
| 10 | Галогениды | 100 ^{xxx} | то же | Фтор, хлор, кальций, магний, натрий, калий, алюминий, бор, иногда литий, водород, кислород. |
| | Итого | 2135 | 99,85 | Кислород, кремний, алюминий, железо, кальций, натрий, калий, магний, реже титан, водород, фосфор, марганец, сера, углерод и др. |

Примечание: х/ - в том числе 3/4 падает на долю пирита и пирротина.
 xx/ - в том числе кварц-13%, окислы железа-(3-4)%, вода.
 xxx/ - наибольшее распространение имеют соединения фтора и хлора. Бром и иод самостоятельных минералов практически не образуют.

Как это следует из приведенных таблиц, доли участия отдельных классов минералов в строении литосферы, равно как и отдельных элементов в образовании минералов - самые различные. Рассмотрение последнего вопроса в геохимическом аспекте подробнее произведено ниже. Здесь только отметим, что главнейшими минералообразователями литосферы являются первые четырнадцать элементов (см. табл. 6), тогда как среди остальных 78 элементов часть вовсе не образует минералов, а часть образует их далеко не всегда.

б) Безминеральный вид

Под безминеральным видом существования элементов будем понимать такой вид, при котором элементы не образуют собственных минералов, а входят в виде неопределенных примесей различных форм в минералы и прочие природные геологические образования чуждого им состава. Подобный вид существования элементов В.И.Вернадским в свое время был назван "рассеянным" состоянием, однако теперь указанный термин применяется в более широком смысле и охватывает случаи рассеяния минералов. С этим термином мы встречаемся в горно-рудном деле (рассеянное оруденение) и в геохимии (механическое рассеяние первичных минералов во вторичных ореолах некоторых месторождений). Поэтому мы будем пользоваться термином "безминеральный вид", который по нашему мнению более точно отражает сущность вышеописанного явления. В то же время, термин

Таблица 6

| №№ пп | Элемент | Весовой кларк в лите - фере %% | Минималь- ное чис- ло собст- венных минералов | №№ пп | Элемент | Весовой кларк в литосфере, %% | Минималь- ное чис- ло соб- ственных минера- лов |
|----------|------------------------------|---|---|----------|---|--|--|
| 1 | Кислород | 47,2 | 1750 | 31 | Кобальт | $3,0 \cdot 10^{-3}$ | 24 |
| 2 | Кремний | 27,6 | 800 | 32 | Иттрий | $2,8 \cdot 10^{-3}$ | 35 |
| 3 | Алюминий | 8,80 | 150 | 33 | Свинец | $1,6 \cdot 10^{-3}$ | 160 |
| 4 | Железо | 5,10 | 290 | 34 | Галлий | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | нет |
| 5 | Кальций | 3,6 | 290 | 35 | Ниобий и тантал | $1,2 \cdot 10^{-3}$ | 60 |
| 6 | Натрий | 2,64 | 160 | 36 | Торий | $8,0 \cdot 10^{-4}$ | 20 |
| 7 | Калий | 2,60 | 70 | 37 | Германий | $7,0 \cdot 10^{-4}$ | 3 |
| 8 | Магний | 2,10 | 160 | 38 | Цезий | $7,0 \cdot 10^{-4}$ | 3 |
| 9 | Титан | 0,6 | 60 | 39 | Бериллий | $6,0 \cdot 10^{-4}$ | 24 |
| 10 | Водород | 0,15 | 400 | 40 | Скандий | $6,0 \cdot 10^{-4}$ | 2 |
| 11 | Углерод | 0,10 | 80 | 41 | Мышьяк | $5,0 \cdot 10^{-4}$ | 60 |
| 12 | Марганец | $9,0 \cdot 10^{-2}$ | 150 | 42 | Гафний | $3,2 \cdot 10^{-4}$ | нет |
| 13 | Фосфор | $8,0 \cdot 10^{-2}$ | 180 | 43 | Бор | $3,0 \cdot 10^{-4}$ | 55 |
| 14 | Сера | $5,0 \cdot 10^{-2}$ | 360 | 44 | Молибден | $3,0 \cdot 10^{-4}$ | 9 |
| 15 | Барий | $5,0 \cdot 10^{-2}$ | 25 | 45 | Таллий | $3,0 \cdot 10^{-4}$ | 3 |
| 16 | Хлор | $4,5 \cdot 10^{-2}$ | 60 | 46 | Уран | $3,0 \cdot 10^{-4}$ | 85 |
| 17 | Стронций | $4,0 \cdot 10^{-2}$ | 10 | 47 | Бром и иод | $1,9 \cdot 10^{-4}$ | 5-6 |
| 18 | Рубидий | $3,0 \cdot 10^{-2}$ | нет | 48 | Вольфрам | $1,0 \cdot 10^{-4}$ | 14 |
| 19 | Фтор | $2,7 \cdot 10^{-2}$ | 30 | 49 | Селен | $6,0 \cdot 10^{-5}$ | 25 |
| 20 | Хром | $2,0 \cdot 10^{-2}$ | 20 | 50 | Кадмий | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | 3 |
| 21 | Цирконий | $2,0 \cdot 10^{-2}$ | 12 | 51 | Сурьма | $4,0 \cdot 10^{-5}$ | 70 |
| 22 | Ванадий | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | 35 | 52 | Висмут | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | 50 |
| 23 | Азот | $1,0 \cdot 10^{-2}$ | 5 | 53 | Серебро | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | 55 |
| 24 | М е д ь | $1,0 \cdot 10^{-2}$ | 160 | 54 | Индий | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | нет |
| 25 | Никель | $8,0 \cdot 10^{-3}$ | 40 | 55 | Платиноиды ^{ху} | $7,2 \cdot 10^{-6}$ | 20 |
| 26 | Редкие земли безCe,La,Pr. | $6,7 \cdot 10^{-3}$ | нет | 56 | Ртуть | $7,0 \cdot 10^{-6}$ | 16 |
| 27 | Литий | $6,5 \cdot 10^{-3}$ | 13 | 57 | Инертные газы ^{ххх} | $4,3 \cdot 10^{-6}$ | нет |
| 28 | Церий и лантан | $6,3 \cdot 10^{-3}$ | 60 | 58 | Теллур | $1,0 \cdot 10^{-6}$ | 40 |
| 29 | Цинк | $5,0 \cdot 10^{-3}$ | 60 | 59 | Золото | $5,0 \cdot 10^{-7}$ | 8 |
| 30 | Олово | $4,0 \cdot 10^{-3}$ | 18 | 60 | Рений | $1,0 \cdot 10^{-7}$ | нет |
| | | | | 61 | Короткожи- вущие радиоактив- ные элемен- ты ^{хххх} | 10^{-7} | нет |

Примечание: х/ - 12 элементов (неодимий, самарий, гадолиний, празеодимий, диспрозий, иттербий, эрбий, гольмий, европий, тербий, лютеций, туллий)
 хх/ - 6 элементов (платина, палладий, родий, иридий, осмий, рутений)
 ххх/ - 5 элементов (аргон, гелий, криптон, ксенон, неон).
 хххх/ - 9 элементов (технеций, прометий, полоний, астазий, радон, франций, радий, актиний, протактиний).

"рассеянное состояние" мы будем применять в более широком смысле, охватывая в общем случае рассеяния минералов.

Ввиду исключительно большого значения безминерального существования элементов вообще и особенно для прикладной геохимии, рассмотрим подробнее формы этого вида существования. Следует, однако, заметить, что целый ряд деталей этой проблемы находится еще в стадии изучения, а поэтому ни же большее внимание будет уделено качественной стороне вопроса, нежели количественной.

Используя опыт геохимических исследований по данным литературных источников (в частности статья Дж.И.Нейерберга (18)) и общие соображения, можно установить следующие шесть форм безминерального состояния, с которыми чаще всего приходится сталкиваться в практике геохимических рудно-поисковых работ.

1. Растворы в горных породах (в твердой и жидкой фазах)
2. Растворы во внутрикристаллических жидких и газообразных включениях.
3. Сорбированное состояние в природных коллоидах (в минеральном поглощающем комплексе).
4. Растворы в подземных и поверхностных водах литосферы.
5. Рассеяние в почвенном и приповерхностном атмосферном воздухе.
6. Рассеяние в растительном и животном мире.

1. Растворы в горных породах

Литосферу практически нацело составляет твердое минеральное вещество. Рассмотрим безминеральное существование элементов внутри этой твердой субстанции, к представлению о котором мы прибегаем для объяснения положительных результатов анализов на широкую гамму элементов-примесей простых по каноническому составу, однородных (без посторонних включений) минералов после их выщелачивания.

Прежде всего необходимо охарактеризовать единым термином форму безминерального существования элементов в твердой фазе горных пород. Очевидно, наиболее подходящим и отвечающим существу дела будет термин "твердые растворы", широко используемый в применении к металлическим сплавам и минеральным стеклам. Наиболее известными представителями твердых растворов являются истинные, по А.Г.Бетехтину (16), или изоморфные растворы. Именно к этим растворам относятся слова Вант-Гоффа, определяющего подобные образования, как однородные кристаллические или аморфные твердые вещества, которые состоят из двух или большего числа компонентов и сохраняют однородность при изменении соотношений между последними.

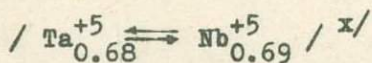
Характерной особенностью изоморфных твердых растворов является способность слагающих их элементов к взаимному замещению в тех или иных химических соединениях.

Различают изовалентный и гетеровалентный виды изоморфизма. При изовалентном изоморфизме в кристаллической решетке взаимозаменяются ионы одинаковой валентности, так что электростатический баланс решетки сохраняется без изменения. При гетеровалентном изоморфизме происходит замена ионов различной валентности. В этом случае в перестройку вовлекаются минимум две пары ионов, причем если в одной паре общий заряд возрастает, то в другой убывает, так что суммарный электростатический баланс решетки сохраняется неизменным.

В.М. Гольдшмидт дал следующие три эмпирические правила, выведенные им, исходя из представлений о решающих значениях ионных зарядов (валентностей) и ионных радиусов при изоморфных замещениях. В отношении последних вполне допустимыми ("сходными") считаются значения отличающиеся друг от друга не более чем на 10-15%, хотя для случаев реакций при повышенных температурах эта разница, по Гольдшмидту, может достигать и больших значений (20-30%).

1. Если два иона имеют одинаковые заряды (валентности) и сходные радиусы, то они будут входить в кристаллическую решетку минерала с одинаковой легкостью.

Из простейших соединений, характеризующихся совершенным изоморфизмом можно привести минеральный ряд тантало-ниобатов, в котором тантал и ниобий взаимозаменяемы



2. Если два иона имеют одинаковые заряды и сходные, но неравные радиусы, то меньший ион будет входить в кристаллическую решетку более свободно.

Иллюстрацией может служить образование из расплавов на более ранней стадии кристаллизации предпочтительно магниевых минералов (например, оливина с $\text{Mg}_{0.78}^{+2}$), чем железистых (например, бронзита, гиперстена с $\text{Fe}_{0.82}^{+2}$).

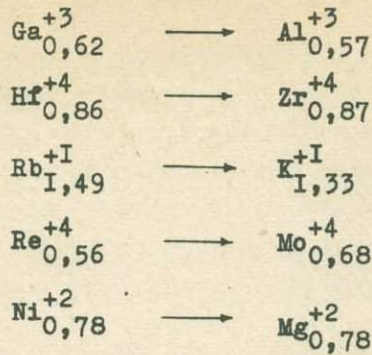
3. Если два иона имеют сходные радиусы, но разные заряды, то ион с большим зарядом входит в решетку более свободно.

Примером может служить более раннее образование из расплавов кальциевых плагиоклазов ($\text{Ca}_{1.06}^{+2}$), чем натровых ($\text{Na}_{0.98}^{+1}$).

Аналогичные соотношения распространяются и на поведение элементов - примесей ("малых" элементов), причем установилась даже своеобразная терминология. Так говорят, что:

а) Если ионные радиусы сходны, а заряды главного и "малого" элементов одинаковы, то "малый" элемент маскируется или камуфлируется в решетке главного. Примеры:

x/ Здесь и далее - в числителе символа элемента указана его валентность (заряд), а в знаменателе - ионный радиус в ангстремах.



В отношении последнего примера следует подчеркнуть, что по данным ряда исследователей, например, Э.Н.Елисеева (19), изоморфизм изовалентных ионов магния и никеля, несмотря на полное совпадение ионных радиусов, в природе имеет весьма ограниченное распространение, например, в оливинах.

б) Если ионные радиусы главного и "малого" элементов сходны, а ионный заряд "малого" элемента выше заряда главного, то "малый" элемент "захватывается" решеткой главного.

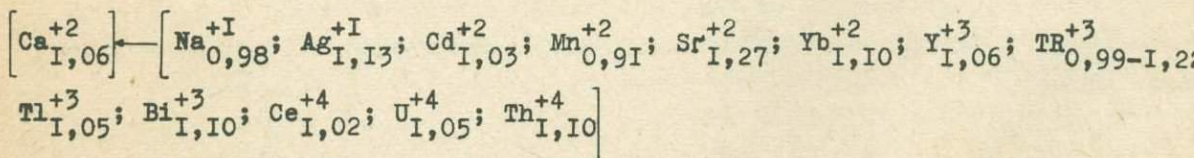
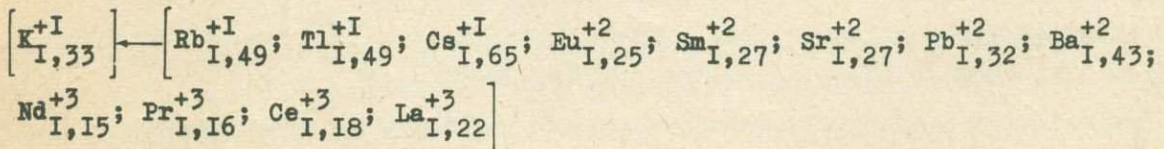
Примером может служить захват бария ($Ba_{I,43}^{+2}$) решеткой калиевых ($K_{I,33}^{+I}$) минералов с образованием бариевых ортоклазов.

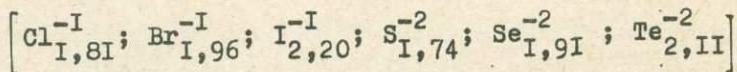
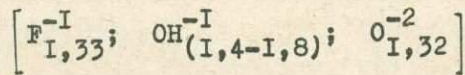
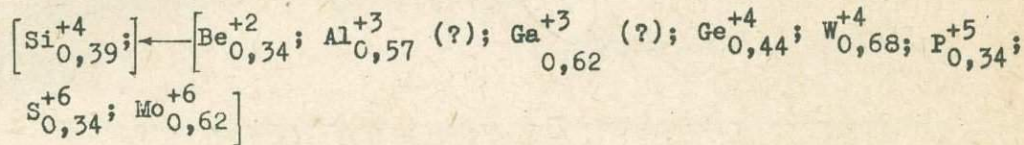
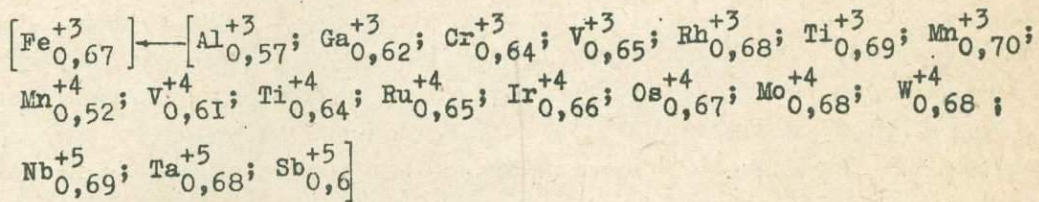
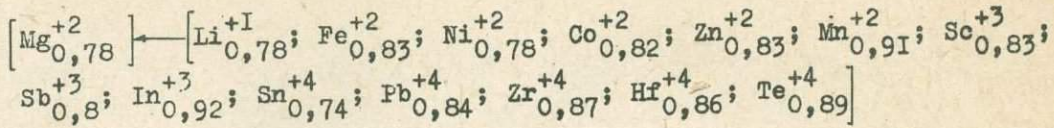
в) Если ионные радиусы главного и "малого" элементов сходны, а ионный заряд "малого" элемента ниже заряда главного, то малый элемент "допускается" в решетку главного.

Примером может служить вхождение лития ($Li_{0,78}^{+I}$) в решетку магниевых минералов ($Mg_{0,78}^{+2}$).

Поэтому Гольдшmidt (20) предложил следующие ряды элементов изоморфно заменяющих друг друга. Ряды даются в виде строчек, в которых головной, отдельно взятый в короткие скобки элемент является главным, а остальные заменяющими.

Ряды даны отдельно по катионам и анионам:





Основываясь на приведенных рядах, многие сторонники Гольдшмидта склонны усматривать в изоморфных подмесях едва ли не главную, если не единственную форму безминерального существования элементов в горных породах.

В частности, приведенные ниже сведения о вхождении "малых" элементов в минеральные образования (почерпнутые из книги Ранкама и Сахама (3)) трактуются авторами, как следствие закона изоморфизма в понимании Гольдшмидта.

По нашему мнению этому явлению не следует придавать значения столь крайней исключительности.

Самым убедительным доводом, подтверждающим ограниченность оценки возможностей изоморфизма, являются многочисленные твердо установленные в практике факты присутствия заметных содержаний элементов самой широкой гаммы в примесях к таким простым, бинарным по основному составу минералам как кварц

(SiO_2), касситерит (SnO_2) магнетит (Fe_3O_4) и т.п.

Действительно, в кварце ($\text{Si}_{0.39}^{+4}$; $\text{O}_{1.32}^{-2}$) согласно рядам Гольдшмидта приведенным выше, возможно ожидать из катионов лишь германий, удовлетворяющий требованиям изоморфизма, да может быть "допущен" бериллий и "захвачены" фосфор и сера. Из анионов законно присутствие только фтора и гидроксила. Вместе с тем, как показывает повседневная практика геохимических исследований, в рассматриваемом минерале всегда обнаруживаются железо, свинец, уран, галлий мышьяк, сурьма, галоиды и многие другие катионы и анионы в отчетливо определяемых содержаниях. В качестве одного из конкретных примеров приведем результаты (см. таблицу 7) полуколичественного выборочного высокочувствительного спектрального анализа совершенно прозрачного образца пьезокварца, свободного от каких-либо включений. Образец доставлен с одного из промышленных месторождений этого сырья. Анализ выполнен в спектральной лаборатории Всесоюзного научно-исследовательского института методики и техники разведки (ВИТР) МГИОН.

Таблица 7

| №№ пп | Элемент | Содержание вес, %% | №№ пп | Элемент | Содержание вес, %% | №№ пп | Элемент | Содержание вес, %% |
|----------|---------|-------------------------------------|----------|---------|-----------------------|----------|---------|-----------------------|
| 1 | Fe | Присутствует $n \cdot 10^{-3}\%$ | 4 | Pb | $5 \cdot 10^{-4}$ | 7 | As | $n \cdot 10^{-4}$ |
| 2 | Ca | " " | 5 | Zn | следы | 8 | Bi | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| 3 | Mg | " " | 6 | Ag | следы | 9 | Ce | $n \cdot 10^{-5}$ |

Аналогичные примеры можно легко привести по данным анализов касситеритов, сфалеритов, магнетитов, гематитов и т.п. Установлены факты крайне различных содержаний урана в совершенно одинаковых соседних кристаллах (Дж.И. Нейерберг (18)). Ранее уже приводился пример ограниченности изоморфных замещений для такой идеальной пары ионов, как никель и магний ($\text{Ni}_{0.78}^2$; $\text{Mg}_{0.78}^2$)

Все это убедительно свидетельствует о том, что помимо изоморфных твердых растворов, называемых Бетехтиным (16) истинными, следует признать существование и другой формы твердых образований, при которой элементы-примеси являются случайными составными частями. Эту форму следует (по Бетехтину) называть псевдоразтворами. Их характерная особенность состоит в незакономерном распределении примесей по объему даже в одних и тех же кристаллах.

Любопытно рассмотреть более подробно те соображения, которые в настоящее время могут быть выдвинуты в качестве объяснения возникновения псевдоразтворов. Так, основываясь на данных Р.Бэррера (21), в качестве

одного из возможных объяснений можно привлечь неполное соблюдение закона кратных отношений в природных, особенно, кристаллических соединениях. Было найдено, что в группе шпинелей типа $MgAl_2O_4$ некоторые составные части решетки могут отсутствовать, но решетка будет сохранять свою структуру ("дырявые" решетки). Одновременно было установлено, что в простых окислах металлов часто обнаруживают либо избыток металла, либо кислорода. Примерами соединений с избытками металлов могут служить окислы цинка и кадмия, а с недостатком — окислы железа, закись меди и окись никеля. Чем выше давление кислорода, тем больший избыток его растворяется в решетке. В частности, при $1000^\circ C$ и избыточном давлении 30 мм ртутного столба, превышение содержания кислорода над расчетным достигает 0,1%. Далее, рентгенометрическими исследованиями закисного, сернистого и селенистого железа было доказано, что места катионов в решетке могут быть незаполненными.

Ясно, что если в решетках могут существовать подобного рода отклонения ("дырки"), то можно предположить, что в последующем они могут быть заняты любыми элементами, даже если при этом будет нарушен закон кратных отношений и возникнут уклонения, аналогичные наблюдаемым, в окислах простых металлов.

Не менее важны последние исследования в химии твердых соединений, приведшие к открытию так называемых "соединений включения".

В соединениях включения, по Ф.Крамеру (22), связываются друг с другом не молекулы, а одни молекулярные группы связывают другие группы или отдельные молекулы. Поэтому в рассматриваемом классе соединений не существует, как правило, целочисленных молекулярных соотношений. "Молекула-хозяин" включает в себя столько "молекул-гостей", сколько может поместиться, исходя из чисто пространственных соображений. Включенная молекула как бы окружена прочной решеткой и не может поэтому покинуть своего места, хотя она и не связана непосредственно с другой каркасной молекулой. Необходимая для этого полость может находиться или в отдельной молекуле, для чего требуются относительно большие молекулы (молекулярный вес больше 1000), или она возникает в пространственной решетке в результате совместного расположения многих небольших молекул.

Такого рода соединения должны рассматриваться поэтому с совершенно особой точки зрения. Образование этих соединений не зависит ни от химического сродства, ни от определенных функциональных групп. Напротив, в данном случае имеют значение следующие предпосылки: 1/ каркасное вещество должно обладать полостями молекулярных размеров; эти полости в случае молекулярных решеток не обязательно должны существовать заранее — часто они образуются в присутствии адденда, 2/ адденд должен помещаться в полостях, его пространственная конфигурация имеет, следовательно, решающее значение; пространственное соответствие играет здесь роль химической реакционной способности (адденд — вещество включения).

Само собой разумеется, что при близком пространственном соприкосновении сфер действия молекул, образующих соединения включения, они вступают во взаимодействие между собой.

Как правило, соединения включения образуются при смешении компонентов, лучше всего в насыщенном или пересыщенном растворе. Установленные ныне типы рассматриваемых соединений подразделяются на:

а) решеточные, когда полости, занимаемые аддендом, возникают только при образовании кристаллических решеток (по форме полости могут быть канальными или клеточными);

б) молекулярные;

в) соединения, образованные высокомолекулярными веществами.

Теоретически и практически соединения включения в известной мере изучены для органических соединений. Для неорганических образований основную работу предстоит еще проделать, причем, потребуются применение своеобразных методов и прежде всего рентгеновского анализа. Тем не менее у Крамера приводится ряд примеров неорганических соединений включения. Так, оказывается, что те газы, которые в иных условиях не имеют ни малейшего сродства к воде, образуют гидраты включения. В частности, такие гидраты могут образовывать инертные газы, вследствие чего им было приписано определенное остаточное сродство. На самом деле, по исследованиям Штакельбера, здесь имеет место образование соединений включения клеточного типа. Как оказалось, необходимо по меньшей мере 6 молекул воды на 1 молекулу газа, а в других случаях по 15 молекул воды. В настоящее время известны гидраты около 33 газообразных веществ, аргона, криптона, ксенона, закиси азота, углекислоты, сероводорода, мышьяковистого водорода, сурьмянистого водорода, сернистого ангидрида, хлора, брома и многих других, преимущественно органических соединений. В элементарной ячейке гидратов газов содержится 46 молекул воды и 8 молекул "гостей", однако известны структуры когда на 136 молекул воды приходится 24 полости, из которых чаще всего заполняются 8 больших, а 16 малых либо пустуют, либо заполняются частично малыми молекулами.

Правда, многие гидраты (в частности, инертных газов) имеют минусовые температуры разложения, так что в природных условиях эти соединения не могут существовать, но у других перечисленных веществ они плюсовые и, следовательно, встретить их в природе вполне возможно.

Следующими представителями неорганического, притом минерального мира, способными, по Крамеру, давать соединения включения в полостях решеток, являются вещества, построенные из трехмерных тетраэдров кремниевой кислоты, соответствующих неорганическим макромолекулам. Типичными представителями подобных минеральных образований, с интересующей нас точки зрения, по Крамеру, являются цеолиты, т.е. водные алюмосиликаты кальция и натрия, отчасти бария, стронция, калия и, крайне редко, магния и марганца.

Хотя общее количество элементов, входящих в группу цеолитов, невелико,

имеется большое количество их минеральных видов, которые отличаются друг от друга не столько по содержанию воды, сколько по соотношению катионов между собой, часто не укладывающихся в простые химические формулы. Рентгеновский анализ показывает, что структуры цеолитов состоят из каркасов алумо-кремниево-кислородных тетраэдров, отличающихся от других типов каркасных структур широкими (до 5-6 Å) "каналами" полостей. Такая жесткая кристаллическая основа содержит в себе слабо связанные с нею молекулы воды, которые при осторожном нагревании могут быть удалены постепенно (а не скачком, как кристаллическая вода), без всякого нарушения кристаллической структуры в целом. Удаленная таким образом вода затем снова может быть поглощена, или заменена молекулами H_2S или NH_3 и др. без изменения однородности решетки.

Для цеолитов характерна легкость обмена катионов, уравнивающих отрицательный заряд каркаса решетки, катионами из окружающего водного раствора. Одни катионы раствора способны вытеснить собой другие катионы, располагающиеся в "пустотах" среди каркаса без нарушения его структуры /например, кальций, заменяется натрием, барий — калием и наоборот/. Последнее обстоятельство используется в технике для смягчения жестких вод.

К веществам обладающим цеолитной структурой, а следовательно способным к возникновению в них решеточных соединений включения канального типа, относятся графиты и некоторые минералы глины, и особенно монтмориллонит $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ и галлуазит $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$ /. По Барреру (21), структура палладия и свинца так же цеолитного типа. Таким образом, кроме канонических химических и изоморфных замещений в настоящее время науке известны еще некоторые виды поведения сообществ химических элементов в природе. Изучение минеральных образований с этой точки зрения внесет много нового в наши представления о формах безминерального поведения элементов в псевдорастворах.

Вместе с тем, при рассмотрении подобных образований мы должны учитывать многократные высказывания В.И.Вернадского. Эти высказывания касаются рассеянного состояния элементов и тем более интересны, что В.И.Вернадский уже в 1910 г обратил внимание на особую роль изоморфизма (эмпирические изоморфные ряды Вернадского, 1910 г.). Ниже приведены особенно характерные места из сочинений В.И.Вернадского (23).

"В твердых телах, кристаллах и аморфных, они /рассеянные элементы/ не принимают участия в строении кристаллической решетки (для аморфных в строении мицелл). По нашим современным представлениям, они, оставшись вне решетки при кристаллизации, находятся в беспорядочном движении и не могут давать нам впечатления химических соединений, проявлять химические свойства, так как не дают ни тех столкновений, которые дают газовые и жидкие тела, ни тех статических систем, которые отвечают твердым соединениям".

"Будущее должно будет точно выяснить состояние и движение атомов, находящихся в таком состоянии рассеяния. Повидимому, мы имеем здесь дело с

образующегося сложного продукта на исходные простые составляющие. При этом константа диссоциации может быть сколь угодно малой, но не равной нулю. Таким образом, в любом замкнутом пространстве реакция образования любого сложного химического соединения из элементов не пойдет до полного исчерпания их количества, а остановится на некотором этапе, определяемом величиной константы диссоциации. Последняя является разной для разных реакций, условий и т.п., не обращаясь в нуль.

Применив сказанное выше к такой замкнутой системе как литосфера, мы неизбежно должны допустить в ней существование свободных атомов. При этом следует учитывать малую вероятность взаимостолкновений реагирующих атомов веществ, при падении их концентрации в реакционном пространстве.

Далее, последние геохимические данные дают нам основание считать, что ряд элементов в литосфере в значительной своей доле действительно находится в состоянии, подобном газообразному, равномерно заполняя весь объем литосферы. Среди элементов, не относящихся к короткоживущим или химически инертным в принятом смысле слова, можно назвать бром, иод, в какой-то мере молибден, бор, мышьяк, сурьму (?) и ртуть.

Все это позволяет рассматривать вышеприведенные мысли В.И.Вернадского в определенной мере справедливыми и в настоящее время, а на их основании сделать вывод о квази-газообразном состоянии части элементов в литосфере, как об одной из возможных форм безминерального их существования. К диффузии элементов в горных породах как и явлению неизбежному в таком состоянии мы обратимся, при описании вторично-наложенного рассеяния, где будут обоснованы возможности ее проявления.

Здесь обратимся к рассмотрению еще одной из форм безминерального существования элементов в горных породах, а именно к растворам в поровых /молекулярно-пленочных и волосно-пленочных / водах.

Роль этих вод в существовании рассеянных атомов в горных породах В.И. Вернадский (23) оценивает так:

"... Твердые земные тела — несомненно в биосфере и стратосфере и с большой вероятностью и глубже — охвачены сплошь незримой губчатой сетью проникающих все твердое вещество волосных пространств, заполненных водными растворами. Очень вероятно, что в этой волосной, водной, губчатой массе, охватывающей все твердое земное вещество, сосредотачиваются атомы рассеяния, не входя в пространство, занятое кристаллической решеткой".

Из дальнейшего рассмотрения станет ясно, что эта точка зрения для некоторых элементов, существующих в безминеральном состоянии, в известной мере близка к истине. Оценим количественную сторону, касающуюся массы рассматриваемых вод.

Как известно, все горные породы, даже сухие по внешнему виду, содержат в себе определенные количества воды. Эта вода может быть либо, во-первых, молекулярно-пленочная, обволакивающая тончайшей пленкой, равной по толщине

не одной молекуле, все природные твердые тела по всем внешним и внутренним, межзернистым и внутрикристаллическим (контактным и разрывным) поверхностям и, во-вторых — это волосно-пленочная вода, заполняющая собой поры и трещины в горных породах. Эти воды пронизывают всю литосферу, их перемещения крайне ограничены, а поведение определяется физико-химическими закономерностями — смачиванием, поверхностным натяжением, сорбцией. Покидают породу эти воды только в результате энергичных воздействий, например, нагревания на сотни градусов. В результате молекулярные и волосно-пленочные воды можно считать неотделимой составной частью породы, в которой они наблюдаются.

В.И.Вернадский (5) считает, что рассматриваемые воды стоят по массе на втором месте после океанических. По Пфафу, цитируемому В.И.Вернадским (5), эти воды составляют 0,18–1,8% массы пород; по Г.В.Богомолу (7), влагоемкость твердых пород равна 0,2–2,15% по объему; по А.Н.Заварицкому (8), количество воды в гранитах и гранодиоритах равно по весу 0,5–1,22%, наконец, по Л.К.Давыдову и Н.К.Конкиной (6), пленочные воды в литосфере составляют по объему около 100 млн. куб. км. Нетрудно подсчитать, что средней цифрой для содержания пленочных вод в литосфере будет цифра 0,7% по массе, которой мы и будем пользоваться в дальнейшем.

Способность воды служить универсальным растворителем общеизвестна. Это свойство в полной мере проявляется при общении воды с твердыми минеральными образованиями. В результате, в пленочных водах естественно должны создаваться жидкие растворы катионов, анионов, а может быть, и нейтральных атомов.

Вероятно, некоторая часть растворенных катионов, анионов и атомов может и будет находиться в состоянии подвижной, обменной сорбции на гранях кристаллов и по поверхностям внутрикристаллических разрывов. Однако другая часть будет находиться в состоянии истинных, к тому же крайне разбавленных растворов, как об этом свидетельствуют соотношения содержания элементов примесей в породах. Это последнее обстоятельство представляется чрезвычайно важным, поскольку вещества в подобном состоянии приобретают способность к неограниченной диффузии — способность, которую необходимо иметь в виду при рассмотрении ряда явлений.

Химизм молекулярно-пленочных и волосно-пленочных вод изучен слабо, тем не менее очевидно, что качественный состав элементов-примесей в жидкой фазе горных пород, исходя из соображений о наличии тесного взаимообмена, должен быть аналогичен составу в твердых фазах. Однако количественные соотношения вероятно будут отличными для разных элементов и пород, поскольку относительно ничтожная масса рассматриваемых вод, может заключать в себе непропорционально большие количества некоторых элементов, находящихся в безминеральном состоянии. Так, в опытах М.Р.Клеппера и Д.Г.Уайнта (24) и Дж.И.Нейерберга (18) по выщелачиванию безминерального урана, находящегося в изверженных породах, слабые кислоты, не разрушающие минералы породы, из-

влекали в раствор до 40% этого элемента, при колебании цифры извлечения (опыты над анортозитами) от 1 до 93% от всего количества урана, находящегося в породе.

Аналогичные результаты получили Х.Ониси и Э.Санделл (25) при исследовании поведения мышьяка в изверженных породах. Эти исследователи указывают, что когда пробы трех изверженных пород (базальта, гранита, порфирита) были измельчены до 100 меш и обработаны последовательно водой, холодной соляной кислотой (1:1) и горячей концентрированной азотной кислотой, то в общей сумме было выщелочено: из базальта - 96,5%, из гранита - 63,0%, из порфирита - 57,0% от всего количества мышьяка, находившегося в породах.

По данным Л.В.Таусона, которые он приводит в опубликованном на правах рукописи автореферате докторской диссертации, ему удавалось выщелачивать из гранитов до 30-50% свинца и до 70-80% цинка без разрушения кристаллических решеток зерен.

Конечно, часть примесей могла быть выщелочена непосредственно из решетки, однако, как это можно показать элементарным расчетом, эта часть должна быть незначительной. Действительно, предположим для простоты, оправдываемой приближенностью расчета, следующее: форма частиц, в том числе и атомных размеров, кубическая, обозначим ребра кубиков для выщелачиваемых частиц D и для атомов - d . Выщелачивание кубиков атомарных размеров идет нацело. Тогда, учитывая, что объем и поверхность выщелачиваемой частицы равны D^3 и $6D^2$, а атомарной - d^3 и $6d^2$ соответственно, получаем:

$$\frac{n}{N} \cdot 100\% = \frac{6D^2/6d^2}{D^3/d^3} \cdot 100\% = \frac{D^2}{d^2} \cdot \frac{d^3}{D^3} \cdot 100\% = \frac{d}{D} \cdot 100\%,$$

где N - число атомов в частице D^3/d^3 и $n = 6D^2/6d^2 \cdot D$ - количество атомарных частиц, подвергающихся выщелачиванию с поверхности. Используя этот вывод, получаем, что для частиц наиболее тонкого измельчения искусственных проб, определяемых микронами, при размерах атомов, определяемых ангстремами, количество примесей, непосредственно выщелачиваемых из решетки с поверхности не должно быть более $\frac{m}{n} \cdot 10^{-4} \cdot 100\% = k \cdot 10^{-2}\%$,

$$\frac{m}{n} \cdot 10^{-8}$$

т.е. не более нескольких сотых % всего количества примесей, находящихся в выщелачиваемом материале. Все остальное неизбежно поступает в выщелачивающий раствор из поровых и пленочных внутривидовых вод. В основе механизма перехода примесей в раствор лежит, вероятно, диффузия в жидком состоянии. Во всяком случае, кларки урана, мышьяка, свинца и цинка в жидкой фазе, по этим опытам, должны превосходить таковые в твердых фазах этой же породы во многие десятки, если не сотни раз. Правда, подобные опыты над широким кругом элементов не производились, однако в качестве догадки, и используя аналогию с природными водными растворами, можно высказать мысль, что такие гидрофильные элементы как хлор, сера, углерод (в виде угольной кислоты) натрия, калия, кадмия, медь (?), галлий (?) и др. будут вести себя подобно вышепри-

веденным элементам и, накапливаясь в жидкой фазе пород, давать высокие концентрации по отношению к твердой фазе. Наоборот, такие элементы как алюминий, железо, редкие земли, торий, тантал, ниобий, цирконий и др. будут с трудом покидать решетку и обладать в жидкой фазе низкими кларками концентраций.

Во всяком случае вопрос требует количественной разработки, а приведенные факты и соображения настораживают и заставляют учитывать их при отдельном изучении жидкой и твердой фаз пород, не позволяя пренебрегать значением жидкой фазы, основываясь только на ее малой относительной массе, выражаемой, как это установлено выше, всего 0,7% по массе.

Резюмируя, можем сделать следующие выводы:

а) Элементы, находящиеся в горных породах в безминеральном состоянии, присутствуют как в твердой, так и в жидкой фазах пород.

б) Элементы, находящиеся в безминеральном состоянии в твердой фазе пород, образуют истинные твердые растворы, псевдорастворы и частично находятся в квази-газообразном состоянии.

в) Истинные твердые растворы характеризуются равномерным распределением примесей, подчиняющихся законам изоморфизма.

г) Псевдорастворы характеризуются неравномерным распределением примесей в исследуемом объеме пород и минералов и возникают, по-видимому, в результате следующих, пока еще недостаточно изученных, причин: неточного выполнения закона кратных отношений, образования соединений включения и сорбции твердым веществом примесей из жидкой фазы.

д) Необходимо допустить существование части элементов в квази-газообразном состоянии на основании общих соображений, вытекающих из закона действующих масс.

е) Элементы безминерального существования, находящиеся в жидкой фазе пород образуют разбавленные истинные растворы. Часть нагрузки этих растворов может находиться в сорбированном состоянии на внешних поверхностях твердой фазы, омываемой внутривидными растворами.

ж) Несмотря на малую массу жидкой фазы (всего 0,7%), в ней могут накапливаться непропорционально большие для одних и, очевидно, малые доли для других элементов. Следовательно, фазовые кларки одного и того же элемента в твердой и жидкой фазе пород, в принципе, должны различаться друг от друга и от среднего кларка породы.

з) Наличие в породах твердых, квази-газообразных и жидких растворов создает благоприятную обстановку для проявлений диффузии элементов.

2. Растворы во внутри-кристаллических жидких и газообразных включениях

Посторонние включения в минералах — твердые, жидкие и газообразные — обнаружены давно, но только в последние годы эти включения, особенно жидкие (в связи с изучением природы гидротермальных рудообразующих растворов), стали предметом специальных исследований.

По данным А.И.Захарченко (26), в настоящее время включения жидкостей и газов зафиксированы более чем в 250 разнообразных минералах и среди них в таких обычных для гидротермальных, пегматитовых и скарновых образований как в кварце, карбонатах, барите, полевых шпатах, гранате, турмалине, флюорите, топазе, берилле, галените, сфалерите, пирите. Считают, что подобные включения являются основной причиной помутнения белого кварца, непрозрачности многих других минералов, а так же резких колебаний в объемных весах минералов. По подсчетам некоторых исследователей, количество мелких включений, особенно в кварце, достигает сотен тысяч на 1 мм^3 . В отдельных штуфах жильных образований общий объем включений достигает нескольких процентов. Вместе с тем, крупные макроскопически видимые включения, измеряемые кубическими миллиметрами, и даже сантиметрами, дающие достаточно материала для изучения, являются большой редкостью. Это и определяет, в целом, трудности исследований.

Согласно данным Н.П.Ермакова (27), все включения в минералах разделяются на 3 класса:

1. Затвердевшие включения. Эти включения либо стекловидны, либо раскристаллизованы и образуются в результате захвата магматических расплавов.

2. Жидкие и существенно жидкие включения. Эти включения бывают однофазные (только жидкость), двухфазные (жидкость + газ) и многофазные (жидкость + газ + твердые минеральные образования). Жидкие включения рассматриваются как реликты гидротермальных растворов.

3. Газовые и существенно газовые включения. Эти включения бывают, так же как жидкие, однофазными, двухфазными и многофазными. Указанные включения рассматриваются как реликты пневматолитических эманаций.

Далее приведены сведения о составе включений двух последних классов, так как с точки зрения рассматриваемой нами формы безминерального существования элементов состава твердых включений специального интереса не представляют.

Из-за указанных выше трудностей исследования количество полных анализов жидких и газовых включений не велико и определяется немногим более первого десятка. Однако общие выводы по составу этих включений могут быть сделаны (по А.И.Захарченко (26)).

1. Минеральные растворы в жидких включениях часто имеют чрезвычайно высокую концентрацию. По данным американских исследователей, в некоторых

кварцах из мексиканских месторождений содержание NaCl в жидких включениях достигало 53,6%, а общая минерализация приближалась к 70-75%. В целом, по степени концентрации подобные растворы могут быть названы гидротермальными рапами. В лабораторных условиях такие образования не получены.

2. Качественный валовый химический состав жидких включений в известной мере зависит от состава того минерала, откуда извлечен анализируемый раствор. Обычно в растворе присутствуют:

- а) очень большие количества хлорида натрия;
- б) в меньших количествах содержатся хлориды калия и щелочно-земельных элементов, в ряде случаев фториды, а также карбонаты и сульфаты щелочей и щелочных земель;
- в) отмечается наличие растворенного кремнезема, глинозема и ряда тяжелых металлов;
- г) среди газовых составляющих устанавливается углекислота, сероводород, азот, кислород, реже борная кислота и аммиак.

3. По данным полуколичественного спектрального анализа жидких включений, содержания натрия составляют иногда десятки процентов, и этот элемент преобладает над кальцием. Количества магния и кремния меняются в пределах от сотых долей процента до нескольких процентов и всегда меньше суммы натрия и кальция. Всегда присутствуют алюминий и железо, а в одной из проб был обнаружен стронций в количестве десятых долей процента.

А.И. Захарченко (26) приводит данные полуколичественного спектрального анализа минеральных солей сухого остатка фильтрата и осадка на фильтре одной из проб жидкого включения, извлеченного из кварца (см. табл. 8)

Таблица 8

| Элемент | Содержание в % | | Содержание в литосфере в % | Элемент | Содержание в % | | Содержание в литосфере в % |
|---------|------------------|---------------------|----------------------------|---------|------------------|---------------------|----------------------------|
| | к сухому остатку | к осадку на фильтре | | | к сухому остатку | к осадку на фильтре | |
| Si | I -10,0 | Оч. много | 27,72 | Mg | 0,01 -0,1 | 0,01-0,1 | 2,09 |
| Al | 0,01- 0,1 | 0,01-0,1 | 8,13 | Ti | 0,001 | 0,001 | 0,44 |
| Fe | 0,01- 0,1 | 0,001-0,01 | 5,00 | Mn | 0,001-0,01 | 0,001 | 0,10 |
| Ca | I,0 | 0,01 | 3,63 | Sr | 0,01-0,1 | - | 0,03 |
| Na | Оч. много | - | 2,83 | Ba | 0,1-1,0 | - | 0,025 |
| K | 0,1-1,0 | - | 2,59 | Cu | 0,001-0,01 | 0,001 | 0,007 |

Одновременно был произведен химический анализ минеральных солей в расчете на хлориды, сульфаты, карбонаты, который показал содержания (после пересчета):

$$\text{Cl} = 33,0\% ; \quad \text{S} = 0,43\% ; \quad \text{C} = 2,19\% .$$

Согласно этим данным, концентрация минеральных веществ, в расчете на исходную жидкость, достигла 120-150 г/л.

В статье А.Г.Бетехтина (II) помимо уже приведенных нами сведений освещаются результаты анализов жидких включений из флюоритов, полевых шпатов, гранитов, оливиновых базальтов. В целом они подтверждают сказанное.

4. По данным качественных анализов, газовые включения, кроме паров воды, содержат в своем составе—в относительно больших количествах — углекислоту, хлор, фтор, а также борную кислоту, аммиак, сероводород, азот, кислород, в отдельных случаях органические соединения, атомарный фтор и т.п.

Основываясь на вышеприведенных данных, произведем количественную оценку доли некоторых элементов, находящихся в безминеральном состоянии в жидких и существенно жидких включениях в минералах, по сравнению с общим запасом этих элементов в литосфере. При этом будем иметь в виду, что по общеизвестным геохимическим и минералогическим данным, средняя плотность верхнего этажа литосферы составляет 2,79; средний минеральный состав: почти на 75% — полевые шпаты, кварц и слюды и на 25% — железомagneзиальные силикаты. Колебания удельных весов лейкократовых и меланократовых минералов, что, согласно А.Г.Бетехтину (I6), прежде всего может быть поставлено в связь с включениями, выражаются соответственно цифрами разницы 0,02 и 0,10 г/см³.

Среднюю плотность включений, которые будем считать жидкими, примем условно отвечающей результатам анализа, приведенным в таблице I0, т.е. приблизительно 1,1.

При этих условиях с помощью несложных вычислений получим, что среднее значение массы жидких включений составляет, примерно 1,0% относительно массы литосферы. Однако эта цифра не отображает действительной доли масс элементов, находящихся во включениях, т.к. необходимо учесть еще содержания элементов в этих включениях. При подобном подходе ясно, что для натрия, серы, возможно кальция, калия, имеющих одинаковые концентрации во включениях и собственно породах (см.табл.8) массы их, находящиеся в жидких включениях, равняются вышеприведенной небольшой величине. Если содержания элементов во включениях ниже их средних кларков в литосфере (подобными элементами, судя по данным табл.8 и таблиц кларков гидросферы, являются тяжелые металлы), то масса их во включениях пропорционально уменьшается против приведенной цифры 1,0%. В обоих приведенных случаях влияние включений на результаты анализов отобранных проб не будут выходить за пределы 1,0% -цифры, по сути дела, ничтожной. Иное дело, если содержания элементов во включениях способны значительно превысить их кларки в породах. Как указывалось выше, к таковым относятся хлор и углерод (в виде углекислоты), кларки концентраций которых в жидких включениях достигают ста и десяти соответственно. Для этих элементов, во-первых, надо учесть возможность превалирования части их массы, растворенной во включениях, над частью, скрытой в

собственно породах и, во-вторых, во избежание грубых ошибок—необходимо на соответствующие анализы отбирать образцы пород и минералов, заведомо лишенные жидких включений.

3. Сорбированное состояние в природных коллоидах (в минеральном поглощающем комплексе)

Одной из ярких особенностей поверхностного, физического и химического выветривания является неуклонное, необратимое в этих условиях измельчение геологического материала. В результате этого процесса плотные монолитные породы превращаются в рыхлые образования с разной крупностью составляющих частиц, начиная от глыб и кусков, по которым уверенно определяется исходная порода, кончая частицами молекулярных, атомных и ионных размеров, переходящими в растворы (и отвечающими элементарному составу той же породы).

В настоящее время принято следующее деление рыхлых образований по крупности составляющих их частиц, по С.С.Кузнецову (28) :

- Валуны - больше 100 мм
- Галька - от 100 до 10 мм
- Гравий - от 10 до 2 мм
- Пески - от 2 до 0,1 мм
- Супеси, суглинки - от 0,1 до 0,01-0,005 мм
- Илы, глины - меньше 0,005 мм (5000 м μ)

Согласно Ф.П.Чухрову (29), мелкие частицы в свою очередь подразделяются на:

1. Грубо-дисперсные системы, с размерами частиц дисперсной фазы, превышающими 100 м μ . Такие частицы видны в обычный микроскоп. Общее название частиц - микроны.

2. Коллоидно-дисперсные системы или дисперсоиды, с размерами частиц от 100 до 1 м μ . Под обычным микроскопом подобные частицы не видимы, однако некоторые, с диаметром от 100 до 5 м μ , можно рассмотреть под ультрамикроскопом. Такие частицы называют субмикронами, более мелкие амикронами. Некоторые исследователи увеличивают верхний предел коллоидов до 500 м μ .

3. Молекулярно и ионно-дисперсные системы, с размером частиц меньше 1 м μ / 10 Å /, т.е. приближающимися к размерам молекул (2-50 Å) и атомов (1-6 Å).

Из приведенного видно, что глинам в известной своей части, соответствуют коллоидно-дисперсные системы.

Параллельно измельчению материала идет увеличение удельной поверхности рассматриваемого вещества, понимая под этим поверхность частиц данной степени измельчения, отнесенную к исходному объему, за который удобно принять 1 см³. В табл.9 приводятся интересные нас цифры, почерпнутые из книги Ф.П.Чухрова (29).

Таблица 9

| Длина ребра кубика | Общее число кубиков в 1 см ³ | Суммарная удельная поверхность всех кубиков см ² /1 см ³ | | Примечание |
|--------------------|---|--|----------------------|------------|
| 1 см | 1 | 6 | (6.10 ⁰) | |
| 1 мм | 10 ³ | 60 | (6.10 ¹) | |
| 0,1 мм | 10 ⁶ | 600 | (6.10 ²) | |
| 0,01 мм | 10 ⁹ | 6000 | (6.10 ³) | |
| 0,001 мм = 1 μ | 10 ¹² | 60000 | (6.10 ⁴) | |
| 0,1 μ | 10 ¹⁵ | 600000 | (6.10 ⁵) | |
| 0,01 μ | 10 ¹⁸ | 6000000 | (6.10 ⁶) | |
| 0,001 = 1 мμ | 10 ²¹ | 60000000 | (6.10 ⁷) | |

Из таблицы следует, что число, показывающее во сколько раз уменьшаются линейные размеры кубиков, одновременно указывает во сколько раз увеличивает ся удельная поверхность измельчаемого вещества.

В результате подобного увеличения удельной поверхности растет поверхностная свободная энергия частиц. Этот рост вызван тем, что по мере измельчения все большие и большие количества молекул, атомов, ионов вещества оказываются выведенными на поверхность, причем в этих условиях их валентные, по существу, электрические связи, взаимоуравновешивающиеся в монолитах, здесь оказываются ненасыщенными. В результате вещество, вне зависимости от его химической природы, в силу измельчения, оказывается способным к особому виду взаимодействия с молекулами, атомами, ионами других веществ. Подобное взаимодействие называется адсорбцией. Адсорбционные силы можно сравнить с ненасыщенными остаточными валентностями. При подобном подходе адсорбция рассматривается как насыщение этих остаточных валентностей за счет таких же ненасыщенных валентностей других веществ, то есть под адсорбцией мы будем понимать сгущение одного вещества на поверхности другого.

Адсорбирующее вещество называют адсорбентом, адсорбируемое — адсорбатом. В качестве адсорбента могут выступать, любые коллоидально-дисперсные системы, имеющие размеры частиц ниже 500-100 мμ. Наиболее сильными адсорбентами являются: искусственные смолы, обработанный соответствующим образом природный уголь, а из естественных образований почвенный поглощающий комплекс (состоящий, как указывает К.К.Гедройц, из коллоидных продуктов выветривания горных пород, гумусовых продуктов и продуктов взаимодействия органических и минеральных веществ), алюмосиликогели (образующиеся при выветривании алюмосиликатных пород и минералов), окислы железа и марганца, глинистые минералы типа монтмориллонита, некоторые фосфориты и др. В качестве сорбатов в зависимости от сорбента, могут выступать катионы, анионы, и даже —

молекулы, и атомы. Наиболее ярко адсорбция происходит в водной среде.

Различают полярную и неполярную адсорбцию. Полярная или ионная адсорбция сводится к поглощению ионов, характерных, в свою очередь, для растворов гетерополярных молекул (растворы солей, щелочей, кислот). Примером полярной адсорбции может служить захват металлов из растворов их солей коллоидной двуокисью марганца. При полярной адсорбции действующими силами являются электростатические силы притяжения между заряженными частицами адсорбента и адсорбата. При этом частицы адсорбента могут иметь устойчивые отрицательные или положительные заряды, в зависимости от концентрации водородных ионов в растворе. В соответствии с этим, коллоидные частицы двуокиси марганца (псиломелан-вада), заряженные отрицательно сорбируют катионы бария, калия, лития, меди и др., а коллоиды водной окиси железа, заряженные положительно, сорбируют анионы PO_4^{III} , VO_4^{III} , AsO_4^{III} , SO_4^{III} .

Кроме упомянутой двуокиси марганца отрицательно заряженными адсорбентами могут быть коллоидные сульфиды мышьяка, сурьмы, меди, свинца, ртути, кадмия и других металлов, кремнезем, двуокись олова, глинистые и гумусовые коллоиды и многие другие вещества. Положительно заряженными адсорбентами, кроме водной окиси железа, служат окислы алюминия, хрома, титана, циркония и т.п.

При неполярной или молекулярной адсорбции адсорбатом являются нейтральные (гомеополярные) молекулы, например, при адсорбции хлора в газообразном состоянии активированным углем. При неполярной адсорбции не исключено, в ряде случаев, действие химических сил. Если это имеет место, то говорят о хемосорбции. Помимо ионов или нейтральных молекул адсорбатом могут являться коллоидные частицы. Иногда поглощение одного вещества другим происходит за счет проникновения поглощаемого вещества внутрь поглотителя. Подобное явление носит название абсорбции. Однако на практике адсорбция и абсорбция настолько часто переплетаются и настолько трудно распознаются, что обычно их и не разделяют. Тогда пользуются объединяющим термином "сорбция". В дальнейшем мы будем пользоваться именно этим термином.

Исследование явлений сорбции свидетельствует, что незначительное колебание температуры на нее не влияет; однако в большинстве случаев значительное повышение температуры сказывается отрицательно. Установлено, что сорбция из разбавленных растворов происходит полнее. При сорбции из многокомпонентных растворов каждый из ионов сорбируется в меньшей мере, чем в том случае, если раствор был монокомпонентным. При этом часто наблюдается вытеснение одного иона другим, более способным к сорбции, которая в целом пропорциональна валентности, а для изовалентных — ионному радиусу. При старении сорбентов происходит десорбция ранее захваченных ионов.

Приведем краткие сведения о способности различных природных образований к сорбции и, прежде всего, о сорбции металлов.

По данным Чухрова (29), глинистые вещества способны селективно поглощать калий, с чем и связано разделение этого элемента с натрием в поверхно-

стных условиях; аналогичным образом в глинах происходит и некоторое накопление рубидия и цезия. Глинистые вещества являются так же энергичными сорбентами никеля, особенно в щелочной среде; каолинит энергично адсорбирует коллоидальное золото, медь и свинец из неорганических солей, причем накопление меди доходит до 0,8%. Глинистые вещества способны также адсорбировать кальций из раствора хлорида кальция. При воздействии серной кислоты на это образование получался гипс в виде сферических агрегатов — факт, заслуживающий внимания при рассмотрении образования некоторых вторичных минералов в природе. Явления в природных сорбентах часто носят обменный характер, в частности, в монтмориллонитах кальций и магний вытесняются никелем. Меньшей способностью к обмену обладает каолинит и галлуазит. Коллоидальные кремнезем, глинозем, окислы железа, глинистые минералы — способны концентрировать в себе радиоактивные элементы. Водные окислы марганца, дающие минералы типа псиломелана-вада, являются прекрасными природными сорбентами катионов, в частности, тяжелых металлов; сорбция ртути может происходить из паров. Считают, что получить чистую водную двуокись марганца невозможно из-за ее высокой сорбционной способности. Сорбция указанным продуктом носит обменный характер — в раствор переходят ионы водорода, а на их место вступают катионы металлов. Процесс протекает энергичнее, если радиус катиона больше. Водная двуокись марганца лучше сорбирует металлы из их сульфатных солей, нежели из хлоридов или нитратов; ряд сорбатов включает серебро, медь, свинец, цинк, кадмий, никель, кобальт, ртуть, натрий, литий, цезий, магний, стронций, барий, железо, алюминий, уран, торий. Адсорбционное накопление фосфора, мышьяка, ванадия особенно характерно для минералов группы лимонита. Содержание фосфора может достигать 2-3%, мышьяка и ванадия — сотые доли %. Подобное накопление анионов носит, в основном, хемосорбционный характер.

К числу природных сорбентов катионов, часто селективных, могут быть отнесены минералы из группы водных окислов марганца и железа, опалы, галлуазиты, монтмориллониты, нонтрониты, гидрослюда, глаукониты, некоторые хлориты, органические вещества и др.

Весьма интересные данные о сорбции свинца на различных горных породах приведены в статье Е.В.Рожковой и О.В.Щербак (30). Авторы проделали опыты, в которых в качестве сорбентов были применены бурый уголь, шунгит, каолинит, гидрат окиси железа, железная руда, доломит, монтмориллонит, а в качестве сорбата — азотнокислая соль свинца. Наблюдения производились в статических и полудинамических условиях; концентрация свинца была от 9,4 до 2370 мг/50 мл. в первом случае и $5 \cdot 10^{-2}$ г/л — во втором; рН растворов от 4 до 5,2 в первой серии опытов и 5,3-5,4 — во второй.

Общие выводы из полученных результатов, к которым приходят авторы, следующие:

- а) В статических условиях наибольшую сорбционную емкость показал бурый

уголь: свинца в нем оказалось 11,3%. Содержание свинца в гидрате окиси железа достигло 3,2%, в железной руде—0,98%, в каолините — 0,5%, в шунгите — 0,13%. Результаты хорошо согласуются с данными удельных поверхностей выбранных сорбентов ($314 \text{ м}^2/\text{см}^3$ —для бурого угля, $157 \text{ м}^2/\text{см}^3$ —для гидрата окиси железа, $93 \text{ м}^2/\text{см}^3$ —для каолинита и $74 \text{ м}^2/\text{см}^3$ —для шунгита), поскольку, как известно, сорбционная способность пропорциональна удельной поверхности.

б) В полудинамических условиях наибольшую сорбцию — в среднем на весь объем сорбента, над которым протекал раствор, показал монтмориллонит (1,84%) затем бурый уголь (1,53%), далее доломит (1,45%) и, наконец, каолинит (0,47%). Массы сорбированного свинца соответственно 50%, 50%, 48% и 16% от содержания свинца во всем объеме протекшего раствора. Это указывает, что не весь свинец был поглощен сорбентом.

в) Сорбционные процессы осуществляются и в природных условиях, причем количества свинца, накапливающиеся в том или ином сорбенте, могут измеряться, по-видимому, целыми процентами.

г) Общеизвестной минеральной формой свинца является галенит. Весьма вероятно, что его образование во многих отложениях может происходить в результате действия сероводорода, возникающего при некоторых поверхностных процессах, на адсорбированный свинец. При отсутствии сероводорода свинец в сорбированном состоянии может существовать, очевидно, неопределенно долго.

Интересные материалы по сорбции металлов на природных сорбентах приведены в статье Е.В.Рожковой и М.П.Серебрякова (31).

Авторы исследовали накопления урана, свинца, ванадия и молибдена путем сорбционных процессов на некоторых геологических образованиях — каолине, монтмориллоните, фосфорите. Изучение этих процессов было поставлено, как говорят сами авторы, в связи с тем, что попытки выявления каких-либо минеральных форм нахождения урана в упомянутых образованиях не привели к успеху, несмотря на использование разнообразных и специфических методов исследования, позволяющих обнаруживать минералы урана в состоянии тончайшей вкрапленности. Опыты по сорбции производились при различных концентрациях сорбируемого элемента в исходных растворах и приблизительно одних и тех же значениях pH. Опыты в статических условиях проводились при относительно больших концентрациях; в частности минимальные содержания свинца и урана были $1 \cdot 10^{-2}\%$; ванадия и молибдена— $2 \cdot 10^{-3}\%$.

Опыты в динамических условиях выполнялись с разбавленными растворами ($1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-4}\%$). Сорбция урана осуществлялась из растворов сернокислого уранила и уранил-карбонат аммония; свинца — из растворов азотнокислой соли; ванадия — из растворов содержащих пентавалентный ванадий в анионной и четырехвалентный — в катионной формах; молибдена — из растворов, содержащих шестивалентный молибден в анионной и пентавалентный — в катионной формах.

На основании произведенных опытов авторы приходят к следующим выводам:

а) фосфорит в большом количестве удерживает ионы свинца и уранила; ионы ванадила, ванадаты и анионы молибдена сорбируются в количествах, не пре-

вышающих кларковые для этих пород. Катион молибдена накапливается в количествах, значительно превышающих кларковые.

б) каолин и монтмориллонит сорбируют перечисленные ионы практически так же, как и фосфорит, с несколько меньшей силой для свинца и уранила.

в) при поисках урана и свинца исследование фосфоритов и глин может быть полезным; при поисках ванадия и молибдена надо обращать внимание не на фосфориты и глины, а на гидраты окиси железа и марганца и гумусное вещество, являющиеся сорбентами этих металлов.

г) для сорбции на буром угле авторами приводится следующий сорбционный ряд: $Hg^{+2} > Ag^{+1} = Bi^{+3} = Pb^{+2} > UO_2^{+2} > Cu^{+2} = Fe^{+3} = Cr^{+3} = Cd^{+2} = Mg^{+2} = VO^{+2} > CO^{+2} = Ni^{+2} = Zn^{+2}$

Переходя к количественной оценке части элементов, находящейся в сорбированном состоянии, заметим, прежде всего, что, хотя природные сорбенты развиты на земной поверхности достаточно широко и встречаются повсюду в продуктах нормального выветривания, в органических остатках, в речных, озерных, морских илах и т.п., однако мощность этих образований, по сравнению с 16 км рассматриваемого этажа литосферы, ничтожна и равняется десяткам и, в лучшем случае, сотням метров.

Повышенные содержания металлов в этих сорбентах, как показывает опыт, наблюдается далеко не всегда: чаще всего содержания близки к средним кларковым, хотя в связи с возникновением продуктов вторичных изменений месторождений, сорбционная способность природных поглотителей в ряде точек проявляет себя в полной мере.

Таким образом, не будет большой ошибкой считать, что суммарное количество элементов безминерального состояния, сосредоточенное в природных сорбентах, будет пропорционально относительной мощности слоя этих образований в процентах. Такой подход к оценке дает для интересующей нас цифры величину 0,5%, как максимум.

В заключение, используя данные Чухрова (29), остановимся кратко на адсорбции кристаллических веществ. Адсорбатами в этом процессе могут являться как ионы, так и молекулы и коллоидные частицы.

Адсорбция молекул, в частности газовых, идет под действием сил Ван-дер-Ваальса и особенно энергично проявляется на различных микроуглублениях поверхности кристаллов / на царапинках, желобках и т.п./. На вершинах и ребрах адсорбция молекул не происходит, зато здесь, в области особенного проявления электростатических сил, энергично сорбируются ионы.

Адсорбция коллоидных частиц проявляется во время роста кристаллов и после их образования. Особенно энергично она происходит на углах, затем на ребрах и наименее активно — на гранях. Косвенно это доказывается по появлению минеральных инкрустаций в первую очередь на углах и ребрах кристаллов, а также непосредственно при исследовании кристаллов под электронным микроскопом. По некоторым мнениям сорбция коллоидов происходит энергичнее, нежели ионов.

По мнению Чухрова элементы, абсорбированные кристаллическим веществом в процессе роста, не участвуют в строении решеток, а образуют твердые растворы — ионные или коллоидальные. Таким образом минералы могут обогащаться примесями, не входящими в их кристаллические решетки.

Особенно сильно подобные процессы при благоприятных условиях смогут протекать в породах на контактных поверхностях пленочных вод и кристаллических зерен.

4. Растворы в подземных и поверхностных водах литосферы

Фундаментальной особенностью воды является ее способность образовывать в искусственных и естественных условиях, истинные и коллоидные растворы; последние обычно именуется золями.

Под истинными растворами понимаются такие, в которых растворенное вещество присутствует в растворителе в виде молекул, в той или иной степени диссоциированных, т.е. распавшихся на ионы.

Едва ли не самым характерным свойством истинных растворов является их подчиненность стехеометрическим соотношениям, если растворенное вещество оказывается способным к химическим взаимодействиям с другими веществами, внесимыми в раствор в любой форме. Не менее примечательными признаками истинных растворов служат: способность к уравниванию концентраций в различных точках раствора посредством диффузии, способность сохранять сколь угодно долго достигнутое равенство концентраций при неизменных условиях; отсутствие рассеяния, проходящего через раствор видимого света (отсутствие эффекта Тиндаля), подчинение закону Фарадея при прохождении постоянного электрического тока, способность проходить сквозь животные и растительные мембраны, пергамент и т.д.

Принципиально любые вещества способны в той или иной степени растворяться в воде, притом подавляющее число металлических солей таких хорошо известных неорганических кислот как серная, соляная, угольная, (кстати сказать, широко распространенных в природных условиях) способны давать истинные растворы, заметных концентраций. В табл. 10, согласно (32) и (39), приведены некоторые примеры подобных солей с указанием растворимостей; цифры даны для нормальных температур (10–20°C), там же приводятся кларки в морской воде.

Сравнивая цифры приведенные в таблице, можно установить, что предположение о нахождении перечисленных тяжелых элементов в гидросфере в виде истинных растворов подтверждается прямыми физико-химическими исследованиями морских вод.

Под коллоидными растворами понимаются такие растворы, в которых "растворенное" вещество находится в виде частичек, представляющих собой агрегаты молекул, но настолько мелких, что они способны удерживаться в раствори-

Таблица 10

| №№ ПП | Элемент | Соль элемента | Раствори - мость гр/100 мл | Содержание металла в %% | Кларк ме- талла в морской воде вес. %% | №№ ПП | Элемент | Соль элемента | Растворимость гр/100 мл | Содержание металла в %% | Кларк ме- талла в морской воде, весов. %% |
|----------|---------|---|----------------------------------|-------------------------------|--|----------|---------|---------------------------------|----------------------------|-------------------------------|---|
| I | Ba | BaSO ₄ | 2,3.10 ⁻⁴ | 1,4.10 ⁻⁴ | 5.10 ⁻⁶ | 13 | Na | NaCl | 26,39 | 10,5 | 1,06 |
| 2 | Fe | Fe(OH) ₃ | 4,8.10 ⁻⁹ | 2,5.10 ⁻⁹ | 1,1.10 ⁻⁶ | 14 | Ni | NiSO ₄ | 38,0 | 10,5 | 3.10 ⁻⁸ |
| 3 | | FeSO ₄ | 26,5 | 7,7 | "- | 15 | Co | CoSO ₄ | 34,4 | 9,7 | 1.10 ⁻⁸ |
| 4 | | Fe ₂ (SO ₄) ₃ | 314,0 | 21,2 | "- | 16 | Hg | HgS | 1,25.10 ⁻⁶ | 1,1.10 ⁻⁶ | 3.10 ⁻⁸ |
| 5 | Au | AuCl ₃ | хорошо раств. | - | 6.10 ⁻¹⁰ | 17 | Pb | PbO | 1,7.10 ⁻² | 1,6.10 ⁻² | 4,5.10 ⁻⁷ |
| 6 | Cd | CdSO ₄ | 77,0 | 23,4 | присут- ствует | 18 | | PbSO ₄ | 4.10 ⁻³ | 2,7.10 ⁻³ | "- |
| 7 | K | KCl | 25,6 | 10,9 | 3,8.10 ⁻² | 19 | | PbCO ₃ | 1,5.10 ⁻⁴ | 1,2.10 ⁻⁴ | "- |
| 8 | Ca | CaSO ₄ | 1,3.10 ⁻⁵ | 5.10 ⁻⁶ | 4.10 ⁻² | 20 | | PbCl ₂ | 0,91 | 0,68 | "- |
| 9 | | CaSO ₄ | 0,19 | 5,6.10 ⁻² | "- | 21 | Ag | Ag ₂ SO ₄ | 0,79 | 0,34 | 2,5.10 ⁻⁸ |
| 10 | Cu | CuSO ₄ | 20,7 | 6,9 | 4,5.10 ⁻⁶ | 22 | | AgCl | 1,54.10 ⁻⁴ | 1,2.10 ⁻⁴ | "- |
| 11 | Mo | MoO ₃ | 2.10 ⁻³ | 1,3.10 ⁻³ | 1,2.10 ⁻⁷ | 23 | Sb | Sb ₂ S ₃ | 1,7.10 ⁻⁴ | 1,2.10 ⁻⁴ | присутст- вует |
| 12 | As | AsS ₃ | 5,17.10 ⁻⁵ | 3,1.10 ⁻⁵ | 1,4.10 ⁻⁸ | 24 | Zn | ZnSO ₄ | 54,4 | 14,3 | 1.10 ⁻⁶ |

теле не оседая. Например, в коллоидных частицах кремнезема насчитывают сотни молекул, а линейные размеры частичек в золях лежат в пределах $0,1\mu - 1\mu\mu$ ($10^{-5} - 10^{-7}$ см.)

Частицы в коллоидных растворах находятся в броуновском движении, вызванном тепловыми перемещениями молекул растворителя, кроме того, они способны к диффузии тем более интенсивной, чем мельче частицы, но выраженной более слабо чем в истинных растворах.

По характеру взаимоотношений диспергированной фазы и дисперсионной среды гидрозоль делятся на суспензоиды и эмульсоиды. Суспензоиды или лиофобы (гидрофобы) - это коллоидные водные растворы, в которых растворенные частицы не вступают во взаимодействие с водой. В результате, физические свойства таких растворов, например вязкость, мало отличается от подобных же свойств чистого растворителя. Типичными примерами суспензоидов служат коллоидные растворы металлов, гидратов окисей и неорганических солей.

Эмульсоиды или лиофилы (гидрофилы) - это коллоидные водные растворы, в которых частицы вступают в тесное взаимодействие с водой. В связи с этим физические свойства подобных растворов, в особенности вязкость, резко отличаются от вязкости чистой воды. Коллоидные растворы многих органических соединений - типичные представители эмульсоидов.

Характерной особенностью коллоидных растворов в целом является неподчинение стехиометрическим отношениям при физико-химических превращениях. В связи со слабой диффузией коллоидов в растворах, происходит расслоение их со временем под влиянием гравитационного оседания частиц, в результате чего концентрация у дна возрастает. Таблица II характеризует скорости оседания частиц разных радиусов (по Ф.П.Чухрову (29)).

Таблица II

| Радиус частиц | | Время оседания на глубину 1 см | |
|---------------|----------|--------------------------------|----------------------------------|
| | | металл. частица уд. вес 10 | минеральная частица, уд. вес 2,7 |
| μ | $\mu\mu$ | | |
| 0,1 | 100 | 16 часов | 86,2 суток |
| 0,01 | 10 | 68 суток | 359 суток |
| 0,001 | 1 | 19 лет | 100 лет |

Следующими особенностями коллоидных растворов служат: рассеяние видимого света, проходящего через раствор (эффект Тиндаля), перемещение всех частиц в одну сторону, в зависимости от знака заряда частицы, в наложенном электрическом поле (катаэлектрофорез), неспособность проникать через животные и растительные мембраны и пергамент.

В настоящее время признается как неоспоримый факт, что в подходящих условиях коллоидные растворы могут быть получены для каждого вещества. При этом, как правило, концентрации веществ в коллоидных растворах в благоприятных условиях могут достигать больших как относительных, так и абсолютных

значений. Так, по данным Чухрова (29), для окиси железа концентрации в коллоидных растворах могут превосходить ее истинную растворимость более чем в 100 млн раз, а для сернистого цинка — в 500 млн. раз. Абсолютные цифры коллоидной растворимости для некоторых веществ, по Чухрову (29) приведены в таблице 12.

Таблица 12.

| Вещество | Растворимость в г/100 г | |
|-------------------------|--------------------------|---------------------|
| | Истинные растворы | Коллоидные растворы |
| SiO_2 | практически не растворим | 1,22-3,24 |
| Al_2O_3 | $5,17 \cdot 10^{-5}$ | 4,4 -30,0 |
| Sb_2S_3 | $1,7 \cdot 10^{-4}$ | 0,5 |
| ZnS | $6,5 \cdot 10^{-5}$ | $1,6 \cdot 10^{-2}$ |
| Fe_2O_3 | практически не растворим | 2,8 |

Коллоидная растворимость некоторых веществ резко повышается в специфических условиях. Так, сульфиды тяжелых металлов легко образуют коллоидные растворы в присутствии сероводорода.

Исследованиями установлено, что мельчайшие частицы твердых фаз в коллоидно-дисперсном состоянии для многих веществ обычно обладают кристаллическим строением. Одновременно доказано, что внутри ряда: грубодисперсные системы — коллоиды — молекулярные и ионные растворы, существуют постепенные переходы. В соответствии с этим введено понятие о семиколлоиде, как растворе, обладающем одновременно свойствами и истинных и коллоидных растворов. Как увидим ниже, природные воды принадлежат большей частью к подобного рода образованиям.

Возникновение коллоидных растворов может происходить либо путем механического измельчения вещества (дисперсионный способ), либо путем физико-химических реакций гидролиза, окисления, восстановления и т.п., приводящих в конечном итоге к образованию агрегатов молекул коллоидных размеров (конденсационный способ). В природе коллоидные растворы возникают также двояким способом.

Коллоидные частицы во взвешенном состоянии удерживаются силой взаимного отталкивания одноименных электрических зарядов. Знак заряда зависит от состава частицы и растворителя, а так же от pH среды. Как правило, положительно заряженными в гидрозольях оказываются частицы водных окислов железа, алюминия, хрома, титана, циркония, церия, кадмия и др. Отрицательно заряжаются частицы сульфидов, мышьяка, сурьмы, меди, свинца, ртути, кадмия и др. металлов, кремнезема, двуокиси олова, двуокиси марганца, золота, серебра, платины, палладия, глины, гумуса и т.д.

Коллоидные растворы, как правило, менее устойчивы (во времени) нежели истинные, хотя известны коллоидные растворы золота, созданные еще Фарадеем.

Сбрасывание нагрузки коллоидным раствором происходит в результате коагуляции (свертывания) растворенного вещества — укрупнения частиц, которые под действием силы тяжести выпадают в осадок. Осадок называют коагулятом или гелем и, в ряде случаев, в его составе заключены большие количества воды. Особенно в этом отношении отличаются эмульсоиды (лиофильные коллоиды). Среди неорганических коллоидов это кремнезем, водная окись алюминия и гидроксид цезия, где содержание воды в свежих осадках достигает 94–97%. Суспензоиды (лиофобные коллоиды), типа коллоидных растворов золота и платины, дают порошковатые коагуляты, тогда как для раствора водной окиси железа характерны хлопьевидные коагуляты. Чрезвычайно характерной особенностью процесса коагуляции коллоидов является сорбция образующимся коагулятом (особенно, если он имеет вид студня или хлопьев) истинно растворенных или просто взвешенных в воде веществ. Рассмотренная природная сорбция катионов металлов (см. п. 3) происходит в значительной мере в процессе коагуляции.

Если коллоидные частицы несут отрицательный заряд, то коагуляторами являются катионы — и наоборот. В первом случае наиболее сильно действующими являются многовалентные катионы типа Al^{+3} , Fe^{+3} , Th^{+3} , Mn^{+4} и др. В соответствии с этим наиболее сильными электролитами-коагуляторами являются $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и FeCl_3 которые могут естественно возникать в природе.

Причиной коагуляции является потеря коллоидными частицами всех или значительной части несомых ими зарядов, что может быть вызвано рядом факторов: изменением состава дисперсионной среды, температуры, концентрации диспергированной фазы и т.п. Особое значение имеет коагуляция после добавки электролитов, причем концентрация электролита должна превысить некую минимальную величину, именуемую порогом коагуляции.

Коагуляция коллоидов может происходить взаимно, под влиянием коллоида другого знака. Так отрицательный золь Sb_2S_3 может взаимно коагулировать с положительным золем $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Последний легко образуется в водных растворах, содержащих достаточные количества солей кальция, в результате гидролиза, например, сернокислых солей железа.

Помимо указанных причин, кстати сказать действующих безотказно лишь в определенных условиях, имеются и другие, также приводящие к коагуляции коллоидов. Среди них необходимо отметить влияние зарядов стенок капилляров, возникающих при подъеме водных растворов, механическое взбалтывание, продувание газов, старение с течением времени и т.п. Совокупное действие всех этих причин и приводит, в общем, к сравнительно короткой жизни коллоидных растворов в природе, хотя наряду с процессами, приводящими к коагуляции коллоидов, ряд процессов действует в направлении стабилизации и защиты рассматриваемых растворов. Так, например, добавление небольших количеств отрицательно заряженного гидрофильного золя гумусовой кислоты понижа-

ет способность к коагуляции гидрофобного золя глины.

В.И.Вернадский (5) указывает, что коллоидные растворы очень распространены в верхних этажах литосферы и в гидросфере. В частности, в некоторых "молочных" водах, характеризующихся присутствием сероводорода и серы, содержания последней могут достигать 0,1% по весу; в некоторых алюмо-и феррисиликатных коллоидных водах, образующихся при выветривании пород, содержание коллоидных частиц в виде ферриалюмосиликатов может достигать 1% по весу; в ярко выраженных природных золях (почвенные растворы), коллоиды составляют $1 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-2}$ % по весу; в воде глин содержание коллоидных частиц достигает $5 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ % по весу; в некоторых озерных водах вес коллоидов в виде алюмосиликатов достигает 1% всей массы. Согласно данным, приведенным у Чухрова (29), способность образовывать коллоидные растворы обратно пропорциональна молекулярной растворимости. В соответствии с этим природные сульфиды, истинная растворимость которых очень низка, легко создают коллоидные растворы; наоборот, для карбонатов кальция, магния, свинца, бария получить устойчивые гидрозолы трудно. Даже сульфат бария настолько растворим в воде, что его устойчивые коллоидные растворы встречаются редко. Тем не менее, коллоидные растворы разных веществ установлены в любых природных водах. Коллоидно-дисперсные частицы, содержащиеся в морской воде представлены кремнеземом, глиноземом, окислами железа, гумусными веществами. Наиболее устойчивы в морской воде коллоиды кремнезема и гумуса. Главным поставщиком минеральных коллоидов в море являются реки. Основная масса кремния, как полагают, находится в виде недиссоциированной метакремниевой кислоты, меньшая часть в виде ионов и сравнительно небольшое количество в виде коллоидов. Наоборот, подавляющая часть железа находится в виде коллоидальной водной окиси или коллоидальных органоенов, превосходя содержание истинно растворенного железа в 10-20 раз. Марганец, по-видимому, находится в виде тонко взвешенной мути, а алюминий в своей главной массе, присутствует в качестве составной части глинистых коллоидов. В отношении других элементов точных сведений не имеется.

Главная масса веществ, переносимых речными водами, находится в них в виде истинных растворов углекислых солей, сульфатов и хлоридов. Имеются так же указания на наличие в речных водах коллоидов кремнезема, глинистых минералов, гумусовых образований, водной окиси железа, карбонатов кальция, магния (?), сульфата кальция (?) и др. Относительные количества элементов, находящихся здесь в виде истинных и коллоидных растворов, самые различные. Так для кремнезема коллоидная составная часть, по некоторым данным, составляет 7-17% от общего содержания в воде этого соединения; железо, как считают, присутствует главным образом в виде коллоидной водной окиси, причем коллоиды кремнезема и гумусного вещества способствуют сохранению его в этом состоянии. Коллоидный глинозем для речных вод не характерен. Полагают, что Al_2O_3 возникая при выветривании алюмосиликатов, вновь вступает в реакции, давая начало глинистым минералам. Коллоиды последних и встречаются, в основном,

в речных водах. Коллоидная способность других минеральных веществ изучена не достаточно. В море, речная вода теряет часть коллоидов, коагулирующих под влиянием электролита морской воды. Эти коагуляты дают начало различным илам.

Воды озер и болот в целом ряде случаев очень богаты минеральными коллоидами, чему способствует наличие в этих водах органических коллоидов.

Чухров (29) придерживается взгляда на коллоидную природу гидротермальных растворов и приводит доказательства в пользу образования из подобных растворов некоторых месторождений типа колчеданных залежей меди в карбонатных породах, ряда свинцово-цинковых, оловянных, молибденовых, золоторудных и урановых месторождений.

Общее количество тяжелых металлов, находящихся в подземных и поверхностных водах литосферы в виде истинных и коллоидных растворов, по сравнению с запасами этих же элементов в литосфере, крайне мало. Это следует из того, что массы воды от литосферы составляют всего 9,68%, а кларки концентраций указанных элементов в водах заключены в пределах ($n \cdot 10^{-2}$ — $n \cdot 10^{-7}$).

Вместе с тем, необходимо подчеркнуть, что цифры переноса веществ речными водами в виде тех или иных растворов относительно малы по сравнению с переносом в виде мутей и взвесей. Так по Вернадскому (5), количество переносимых реками мутей в среднем в 2-3 раза превышает количество солевых остатков и именно вынос в виде мутей играет главную роль в нивелировании земной поверхности.

По данным Чухрова (29) перемещение в виде взвешенного обломочного материала, а также волочением по дну, играет главную роль в миграции железа, марганца и фосфора в речных водах. Согласно этим же данным, минералы глины переносятся текучими водами во взвешенном состоянии, тогда как главная часть кварца, полевых шпатов и минералов тяжелой фракции переносится волочением по дну. Принимая во внимание ничтожное значение речных вод в общем балансе гидросферы (0,006%), приведенные соображения не меняют общего вывода о ничтожности доли масс тяжелых металлов, находящихся в водах.

5. Рассеяние в почвенном и приповерхностном атмосферном воздухе

Наиболее обычная форма существования элементов в атмосфере — газообразная и парообразная в виде атомов и молекул. Именно в этом состоянии находятся как главные составные части атмосферы (азот, кислород, аргон и др.), так и те элементы и соединения, которые являются частыми примесями (водород, водные пары, озон, сернистый газ, сероводород, аммиак, хлор, бром, обычные углеводороды и др.). В парообразном состоянии находятся и многие вещества, которые обычно существуют в жидком или твердом состоянии, но обладают заметной упругостью паров при температурах, господствующих на

поверхности Земли. Это ртуть (упругость паров $2 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст. при 0°C) иод (упр. паров $3 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. при 0°C), сера (упр. паров $2 \cdot 10^{-4}$ мм. рт.ст. при 50°C) и, очевидно, многие другие вещества пока еще не изученные.

Однако не менее характерно коллоидное состояние вещества в атмосфере в виде аэрозолей. Достаточно устойчивые аэрозоли дают например, частицы угля и сажи, а также частички пород и минералов литосферы, с размерами меньше 5μ ($5 \cdot 10^{-4}$ см). Возникновение подобных аэрозолей связывают с человеческой деятельностью, стихийными пожарами и приносом пыли ветрами, вулканами и т.п. Облака и туманы также можно рассматривать как своеобразные дисперсные системы, где дисперсной фазой являются частицы воды.

Учитывая изложенное, необходимо признать, что в атмосфере должны присутствовать в той или иной рассеянной форме (газообразной, коллоидной) все элементы литосферы. Однако суммарное количественное содержание этих элементов в атмосфере ничтожно, поскольку сама атмосфера составляет всего 0,05% от веса твердой земной коры.

6. Рассеяние в растительном и животном мире

Согласно Вернадскому (5), для биосферы в целом чрезвычайно характерным является коллоидальное состояние. В частности протоплазма, ядра и оболочки всех клеток организма, а также живое вещество клетки представляют собой водные коллоиды, той или иной степени консистенции. Важнейшее значение среди них имеют коллоиды белковых веществ. В силу указанного, органическое вещество обладает сильной способностью к сорбции. Поэтому считают, что поступление веществ в клетки связано с активной сорбцией этими последними, причем эта сорбция носит обменный характер. В качестве обменного фонда для поглощения ионов извне, растение использует ионы H^{+} и HCO_3^{-} , образующиеся при диссоциации углекислоты.

В отношении форм нахождения отдельных элементов в органическом мире известно, что внутри многих растительных клеток находятся тельца коллоидного кремнезема, фосфор входит в состав органических кислот и эфиров, а сера — в состав многих органических соединений; железо, медь, кобальт и др. микроэлементы образуют металлоорганические соединения; коллоидное золото сорбируется некоторыми бактериями и т.п. В то же время, формы нахождения других элементов, например, кальция, не изучены в достаточной степени. Тем не менее, на основании всех имеющихся сведений можно считать, что форма существования подавляющего числа элементов в живой природе коллоидальная или в виде сорбата природными коллоидами.

Большую роль коллоидальная форма существования элементов играет в почвах. В современных представлениях о почве видное место занимает "почвенный поглощающий комплекс", понятие о котором было впервые сформулировано

К.К.Гедройцем. По Чухрову почвенный поглощающий комплекс представлен высокодисперсными частицами, с поперечниками менее $0,2 \mu$ ($2 \cdot 10^{-5}$ см), по составу отвечающими коллоидным продуктам выветривания горных пород, гумусовым коллоидам и продуктам взаимодействия органических и минеральных веществ.

В минеральной части почвенного поглощающего комплекса сохраняется лишь незначительное количество первичных минералов, прежде всего кварца. В основном, это новообразования типа монтмориллонита, каолинита, гидрослюд, возникающие при процессах поверхностного выветривания. По Б.Б.Полынову при процессах почвообразования на массивно-кристаллических породах, в результате взаимодействия кремния и алюминия, поступающих в живое вещество литофильных растительных организмов, вновь происходит образование глинистых минералов Гумус или перегной, содержание которого может достигать в черноземах 10-11% представляет собой совокупность сложных по составу коллоидных комплексов первоначального органического вещества и богатых углеродом продуктов его разложения. Гумусовые коллоиды играют роль защитных, благоприятствующих сохранению в почвенных растворах других коллоидов почвы.

Благодаря коллоидному строению почвенный поглощающий комплекс чрезвычайно активен как сорбент. Наиболее интенсивно сорбируются этим образованием кальций, магний, водород, несколько слабее — калий и натрий.

В основе сорбции почвенным поглощающим комплексом лежат реакции обмена между ионами раствора и самого поглощающего комплекса. Так, при сорбции катионов в раствор переходят, главным образом, кальций, магний, водород, натрий, возможно алюминий. Реакции взаимодействия между почвенным поглощающим комплексом и анионами изучены недостаточно. Повидимому, наиболее высокой обменной способностью обладают минералы из группы монтмориллонита.

Обычное наличие в почвах тяжелых металлов связано, во-первых, с привнесением их органическим и минеральным веществом, составляющим основу почвенного поглощающего комплекса и, во-вторых, с сорбцией этих элементов из поверхностных водных растворов. Особенно это имеет место на участках с аномально-высокими содержаниями микроэлементов. Во всех случаях рассматриваемые элементы существуют или в коллоидальной форме или в виде сорбата коллоидов поглощающего комплекса.

Суммарное количество вещества и, в первую очередь, тяжелых металлов, находящихся в рассеянии в растительном и животном мире — ничтожно, поскольку масса всей биосферы не превышает одной миллионной доли литосферы.

§ 2. Рассеянный и концентрированный виды существования элементов

Под рассеянным мы будем понимать такой вид существования элемента в земной коре, когда среднее содержание его в представительной пробе равняется или близко к кларковому, или принимается за таковое. При этом не име-

ет значения слагает ли элемент собственные минералы, т.е. присутствует в минеральном виде, или же входит в геологические образования в качестве примеси, т.е. присутствует в безминеральном виде. Такое расширенное понимание рассеяния включает в себя и представление В.И.Вернадского о рассеянном состоянии элементов, под которым, по существу, понималось им безминеральное рассеяние. Первое впечатление о количественном значении рассеянного (в широком смысле слова) существования элементов в земной коре, по крайней мере промышленно важных металлов, можно получить рассматривая цифры запасов в единице объема горных пород. В таблице 13, приводятся интересующие нас цифры в расчете на 1 куб.км изверженных пород, составляющих, как известно, 95% от всей литосферы. Для сравнения приведем перевод запасов в условную категорию месторождения по крупности, пользуясь для этого данными В.И.Красникова (34) (см.таблицу 15).

Таблица 13

| №№ пп | Металл | Весовой кларк в %, в извер- жен.породах | Запас в 1 км ³ извержен.пород | Месторождение соответствую- щее по разме- ру | Примечание |
|----------|----------|---|---|---|--|
| I | Железо | 5.0I | 140 млн.тн | среднее | Масса 1км ³ изверженных пород приня- та равной 2,79 млрд.тн |
| 2 | М е д ь | 7.10 ⁻³ | 195 тыс.тн | среднее | |
| 3. | Свинец | 1,6.10 ⁻³ | 45 тыс.тн | мелкое | |
| 4 | Цинк | 1,3.10 ⁻² | 360 тыс.тн | среднее | |
| 5 | Никель | 8.10 ⁻³ | 224 тыс.тн | среднее | |
| 6 | Кобальт | 2,3.10 ⁻³ | 64 тыс.тн | уникальное | |
| 7 | Олово | 4.10 ⁻³ | 112 тыс.тн | крупное | |
| 8 | Вольфрам | 1.10 ⁻⁴ | 2,79тыс.тн | мелкое | |
| 9 | Молибден | 3.10 ⁻⁴ | 8,37тыс.тн | мелкое | |
| 10 | Ртуть | 7.10 ⁻⁶ | 195 тн | мелкое | |
| II | Золото | 5.10 ⁻⁷ | 14 тн | крупное | |

Основываясь на геохимических данных, следует отметить, что железо в изверженных горных породах будет находиться преимущественно, в минеральном рассеянии, тогда как другие из приведенных элементов (свинец, цинк, никель, кобальт, олово, вольфрам, молибден, ртуть, золото) — в безминеральном.

Под концентрированным состоянием элемента следует понимать такое, безразлично минеральное или безминеральное состояние, при котором содержание его в представительной пробе значительно превосходит кларковое, т.е. когда кларк концентрации значительно превосходит единицу. В природе, строго говоря, подобные состояния не так уж редки. Имея в виду чисто практические цели, будем под концентрированным состоянием понимать промышленные концентрации, т.е. месторождения. Такое ограничение, конечно, делает определение условным

и зависящим от состояния минерально сырьевой базы, техники добычи, технологии переработки и т.п., но зато вносит достаточную ясность во временное определение при обоснованно выбранных исходных данных. В качестве последних нами приняты данные В.И.Красникова (34), характеризующие кондиции коренных промышленных руд по наиболее важным металлам. В таблице 14 приводятся коэффициенты концентрации, исчисленные по этим кондициям по сравнению с кларками литосферы.

Таблица 14

| №№ п/п | Металл | Весовой кларк в литосфере % | Содержания в промышленных рудах % | | | |
|-----------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|------------------|----------------------|--|
| | | | в богатых | в рядовых | в бедных | кларки кон- центраций (округленно) |
| 1 | Железо | 5.10 | до 62 | 35-50 | при обогащ. до 25 | 5-12 |
| 2 | М е д ь | 1.10 ⁻² | 3 | 1-3 | 0,5-1 | 50-300 |
| 3 | Свинец | 1,6.10 ⁻³ | 5 | 2-5 | 1 - 2 | 625-3100 |
| 4 | Цинк | 5.10 ⁻³ | - | 4 | - | 800 |
| 5 | Никель | 8.10 ⁻³ | 3 | 1-3 | 0,5-1 | 60-375 |
| 6 | Кобальт | 3.10 ⁻³ | целые про- центы | десятые доли% | сотые доли % | n .10-n .10 ³ |
| 7 | Олово жилы шток- верки | 4.10 ⁻³ | 5 | 1-5 | 0,2-1 | 25-1250 |
| | | | 0,5 | 0,2-0,5 | 0,1-0,2 | |
| 8 | Вольф-жилы рам шток- верки | 1.10 ⁻⁴ | проценты | 0,4-0,8 | 0,15-0,4 | 800-n.10 ³ |
| | | | 0,4 | 0,15-0,4 | 0,08-0,15 | |
| 8 | Моли-жилы бден шток- верки | 3.10 ⁻⁴ | проценты | 0,5-1 | 0,1-0,5 | 170-n.10 ³ |
| | | | 0,3 | 0,1-0,3 | 0,05-0,1 | |
| 10 | Ртуть | 7.10 ⁻⁶ | - | 0,5 | - | 7.10 ⁴ |
| 11 | Золото | 5.10 ⁻⁷ | сотни г/т | десятки г/т | единицы г/т | n .10 ³ -n.10 ⁴ |

Из таблицы следует, что кларки концентраций современных промышленных месторождений большинства важнейших металлов заключены в пределах от пер-
вых единиц (для железа) и до многих десятков тысяч (для ртути и золота).

Интересно отметить, что элементы широкого распространения с высокими средними кларками, в своем концентрированном выражении в собственных мине-
ралах никогда не достигают тех кларков концентрации, которые свойственны эле-
ментам с низкими кларками. Так для кремния (ср. кларк 27,6) кларк concentra-
ции в кварце (ср. содержание кремния 46,6%) равен всего 1,69; для алюминия
(ср. кларк 8,20) кларк концентрации в бокситах-4,0; для железа в убогих рудах
-5,00 и т.д. Создается впечатление, что подобные элементы распределены более

равномерно, чем те, у которых кларки содержаний низкие.

Переходя к промышленным рудам необходимо подчеркнуть, что по мере улучшения и удешевления добычи и переработки сырья, следует ожидать снижения требований к содержаниям, а тем самым к кларкам концентраций. Тем не менее в настоящее и ближайшее время в силе остаются цифры, приведенные в таблице 14.

Однако не по одному качественному составу определяют руды в промышленных месторождениях, поскольку для экономической добычи необходимы определенные запасы. В таблице 15 дается группировка рудопоявлений и промышленных месторождений основных металлов по масштабам запасов кондиционного сырья в тоннах (в пересчете на металл), по В.И.Красникову.

Таблица 15^{х/}

| № пп | Металлы | Рудопоявления, запасы | Промышленные месторождения запасов | | | |
|------|---|-----------------------|------------------------------------|----------------|-----------------|-----------------------|
| | | | мелкие | средние | крупные | уникальные. |
| 1 | Железо | миллионы тн. | десятки млн.тн. | сотни млн.тн | миллиарды тн | десятки миллиардов тн |
| 2 | Медь, свинец, цинк, никель | тысячи тн | десятки тыс.тн. | сотни тн | миллионы тн | десятки млн.тн |
| 3 | Олово, вольфрам, молибден, сурьма, ванадий, цирконий, литий, ниобий и др. | сотни тн | тысячи тн | десятки тыс.тн | сотни тыс.тн | миллионы тн |
| 4 | Уран, торий, ртуть бериллий | десятки тн | сотни тн | тысячи тн | десятки тыс.тн. | сотни тыс. тн |
| 5 | Кобальт в собственных рудах тантал, серебро, висмут и др. | единицы тн | десятки тн | сотни тн | тысячи тн | десятки тыс.тн |
| 6 | Золото, платина | - | сотни кг | единицы тн | десятки тн | сотни тн |

В таблице 16 приводятся сравнительные данные по запасам некоторых промышленно важных металлов, находящихся в рассеянном состоянии в верхнем этаже литосферы и сосредоточенных в тех же пределах в рудных месторождениях.

Таблица составлена следующим образом:

1. Кларки приводятся для литосферы в целом; удельный вес литосферы принимается 2,79.

2. Расчет ведется для всей площади суши, равной 149 млн.кв.км; глубина в 1 км принимается, как технически вполне достижимая для современной горно-эксплуатационной промышленности.

3. При принятых цифрах расчетная масса верхнего этажа литосферы в пределах суши равняется $4,15 \cdot 10^{17}$ тонн.

х/ Классификация запасов рассеянных металлов в 1 км³ изверженных пород (см. табл.13) указана по данным таблицы 15.

4. Подсчитанные запасы принимаются по данным И.Г.Магакьяна (35) для зарубежных месторождений, доля СССР учтена пропорционально его площади.

5. Данные добычи взяты из различных литературных источников или, в отдельных случаях, получены путем ориентировочных подсчетов.

6. Возможные (еще не обнаруженные) запасы учитываются в долях уже обнаруженных на основании следующих соображений:

а) Ежегодно открываются месторождения по запасам, качеству сырья и условиям залегания совершенно аналогичные известным и в непосредственной близости к ним. Это свидетельствует о том, что фонд легкооткрываемых месторождений еще не полностью исчерпан, хотя тенденции к этому имеются, поскольку число подобных открытий постепенно падает. Одновременно, в рудных районах, по опыту СССР, есть еще не опоскованные, в силу тех или иных условий, перспективные площади, соизмеримые по размерам с исследованными. Очевидно, что на них вполне вероятно обнаружение месторождений, подобных уже открытым. Указанные возможные запасы, в целом, можно приблизительно оценить равными обнаруженным (коэффициент пропорциональности = 1).

б) Известно, что по мере совершенствования техники добычи и технологии обработки, требования к качеству сырья (к содержаниям) падают. Однако это вряд ли будет происходить беспредельно, ибо на определенном этапе ощутимо перестанет чувствоваться разница между извлечением металлов из подобных "месторождений" и из геологических образований с кларковыми содержаниями.

Как указывает В.И.Красников (34), статистически устанавливается обратная зависимость между качеством руд и их запасами. Так месторождения бедных руд с содержаниями примерно вдвое меньшими (см.табл.14), чем в рядовых рудах, составляют в настоящее время около 50% всех учтенных месторождений, а по запасам почти две трети всех известных, т.е. приблизительно превосходят запасы руд высшего качества (рядовых и богатых) вдвое. Заметим, что месторождения рядовых руд, составляющие около 40% всех месторождений, заключают в себе около 30% запасов, в то время как месторождения богатых руд (около 10%) - всего 5 % запасов.

Если допустить снижение кондиционных требований к содержаниям полезных компонентов руд в отдаленном будущем вдвое, то очевидно, учтенные в настоящее время убогие руды при указанных условиях станут рядовыми, а рядовые - богатыми, малозначащими по относительным запасам. Допустим теперь, что соотношения между запасами подобных руд останутся существующими. Тогда для величины запасов руд сниженных кондиций получим коэффициент пропорциональности равный 4. Этим учитываются существующие и выработанные запасы, (принятые за единицу) возможные запасы легко обнаруживаемых руд существующих кондиций (равные также единице) и вдвое большая доля запасов металлов приходящаяся на убогие руды, равная запасам новых рядовых и богатых руд.

Заметим, что предположение о снижении кондиций вдвое позволит приблизиться к практически полному учету возможных промышленных запасов руд с точки зрения современной технологии их обработки.

в) Согласно данным практики, помимо легко открываемых месторождений, существуют труднооткрываемые, среди которых, по В.И.Красникову (34), можно выделять "слепые" (или нескрытые), погребенные (или перекрытые) и замаскированные (или скрытые) месторождения. Слепые месторождения существуют на глубине в любой известной рудоносной полосе или зоне и залегают ниже эрозионного среза. Погребенные месторождения, хотя и были в свое время в той или иной степени эродированы, ныне оказываются скрытыми мощными толщами четвертичных или более древних отложений. Примером площадей, безусловно заключающих в недрах подобные месторождения, является, например Кулундинская степь, располагающаяся на северо-западном фланге Рудного Алтая. Замаскированные месторождения, хотя и выходят на поверхность коренных пород, и сопровождаются поверхностными поисковыми признаками, однако последние визуально не наблюдаются, поскольку закрыты растительным покровом. Показательным примером площадей, скрывающих в своих недрах подобные месторождения, служат северные склоны возвышенностей, перспективной площади Забайкалья.

По подсчетам В.И.Красникова в общем фонде запасов металлов в СССР, легко открываемые запасы составляют всего 14%, тогда как трудно-открываемые 68%. Следовательно, коэффициент пропорциональности равен 6, которым мы и будем пользоваться в дальнейшем.

7. В качестве главного показателя определяется степень концентрации металлов в месторождениях, равная отношению (в %) запасов металлов в рудах к запасам их же в расчетном этапе литосферы.

8. Расчеты производятся выборочно, по наиболее важным промышленным металлам, однако выводы, безусловно, имеют общее значение.

Переходя к выводам, вытекающим из приведенной таблицы 16, надо прежде всего отметить, что, как бы ни оценивалась справедливость положенных в основание расчетов данных об окончательных запасах, их нельзя не признать оптимистическими. На самом деле, коэффициенты "прочности", представляющие отношение расчетных запасов к реальным, заключены в пределах от 40-70 для железа, олова, молибдена, вольфрама, никеля и до 125-250 для меди, цинка, свинца и др., т.е. являются очень большими. Даже при этих условиях отношения концентрированных запасов металлов ко всем запасам их же в верхнем этапе литосферы оказывается ничтожным и находится в пределах $n \cdot 10^{-1}\%$ - $n \cdot 10^{-4}\%$. Эти отношения остаются, по существу, весьма малыми и в том случае, если коэффициенты прочности повысить еще в 10 раз и даже в 100 раз. Таким образом, нет оснований сомневаться в справедливости порядка полученных в окончательном итоге цифр. Очевидно, что аналогичные цифры мы получим не только для исследуемых II элементов, но и для всех металлов, образующих рудные месторождения.

Таблица 16

| № пп | Металл | Кларк литосферы в ве- совых % | Запас в земной коре под материка- ми $n = 1$ км в тоннах | Запасы металла в разных месторождениях, тн | | | | | | | Всего обна- руженных и возможных запасов ме- таллов во всех место- рожд., тн | Степень концентр. в рудных месторож- дениях, % |
|------|----------|-------------------------------------|--|---|------------------------------|---|---|---|---|---------------------|--|---|
| | | | | в обнаруженных по состоянию на I. -1955 г. | | | | в возможных | | | | |
| | | | | выработано | находит- ся в нед- рах | всего /принима- ется за единицу/ | легкоот- крываемых кондици- онных руд /коэф.=1/ | легкоот- крываемых сниженных кондиций /коэф.=4/ | трудноот- крываемых всех конди- ций /коэф.= 6 по отнош. к обнар.+ возможн./ | Всего | | |
| 1 | Железо | $5 \cdot 10^{-1}$ | $2,1 \cdot 10^{16}$ | $15 \cdot 10^9$ | $88 \cdot 10^9$ | $103 \cdot 10^9$ | $103 \cdot 10^9$ | $412 \cdot 10^9$ | $3708 \cdot 10^9$ | $4223 \cdot 10^9$ | $4,3 \cdot 10^{12}$ | $2,1 \cdot 10^{-2}$ |
| 2 | Медь | $1 \cdot 10^{-2}$ | $4,2 \cdot 10^{13}$ | $315 \cdot 10^6$ | $120 \cdot 10^6$ | $435 \cdot 10^6$ | $435 \cdot 10^6$ | $1740 \cdot 10^6$ | $15660 \cdot 10^6$ | $17835 \cdot 10^6$ | $18,2 \cdot 10^9$ | $4,3 \cdot 10^{-2}$ |
| 3 | Свинец | $1,6 \cdot 10^{-3}$ | $6,7 \cdot 10^{12}$ | $200 \cdot 10^6$ | $42 \cdot 10^6$ | $242 \cdot 10^6$ | $242 \cdot 10^6$ | $968 \cdot 10^6$ | $8720 \cdot 10^6$ | $9930 \cdot 10^6$ | $10,2 \cdot 10^9$ | $1,5 \cdot 10^{-1}$ |
| 4 | Цинк | $5 \cdot 10^{-3}$ | $2,1 \cdot 10^{13}$ | $200 \cdot 10^6$ | $75 \cdot 10^6$ | $275 \cdot 10^6$ | $275 \cdot 10^6$ | $1100 \cdot 10^6$ | $9900 \cdot 10^6$ | $11275 \cdot 10^6$ | $11,6 \cdot 10^9$ | $5,5 \cdot 10^{-2}$ |
| 5 | Никель | $8 \cdot 10^{-3}$ | $3,3 \cdot 10^{13}$ | $6,3 \cdot 10^6$ | $8,3 \cdot 10^6$ | $14,6 \cdot 10^6$ | $14,6 \cdot 10^6$ | $58,4 \cdot 10^6$ | $526 \cdot 10^6$ | $599 \cdot 10^6$ | $0,6 \cdot 10^9$ | $1,8 \cdot 10^{-3}$ |
| 6 | Кобальт | $3 \cdot 10^{-3}$ | $1,2 \cdot 10^{13}$ | $0,3 \cdot 10^6$ | $0,95 \cdot 10^6$ | $1,25 \cdot 10^6$ | $1,25 \cdot 10^6$ | $5 \cdot 10^5$ | $45 \cdot 10^6$ | $51,25 \cdot 10^6$ | $52,5 \cdot 10^6$ | $4,4 \cdot 10^{-4}$ |
| 7 | Олово | $4 \cdot 10^{-3}$ | $1,7 \cdot 10^{13}$ | $5 \cdot 10^6$ | $7,0 \cdot 10^6$ | $12 \cdot 10^6$ | $12 \cdot 10^6$ | $48 \cdot 10^6$ | $432 \cdot 10^6$ | $492 \cdot 10^6$ | $0,5 \cdot 10^9$ | $3 \cdot 10^{-3}$ |
| 8 | Вольфрам | $1 \cdot 10^{-4}$ | $4,2 \cdot 10^{11}$ | $0,76 \cdot 10^6$ | $2 \cdot 10^6$ | $2,76 \cdot 10^6$ | $2,76 \cdot 10^6$ | $11,4 \cdot 10^6$ | $99,4 \cdot 10^6$ | $113,56 \cdot 10^6$ | $0,1 \cdot 10^9$ | $2,4 \cdot 10^{-2}$ |
| 9 | Молибден | $3 \cdot 10^{-4}$ | $1,2 \cdot 10^{12}$ | $0,9 \cdot 10^6$ | $2 \cdot 10^6$ | $2,9 \cdot 10^6$ | $2,9 \cdot 10^6$ | $11,6 \cdot 10^6$ | $104,3 \cdot 10^6$ | $118,8 \cdot 10^6$ | $0,1 \cdot 10^9$ | $8 \cdot 10^{-3}$ |
| 10 | Ртуть | $7 \cdot 10^{-6}$ | $2,9 \cdot 10^{10}$ | $0,6 \cdot 10^6$ | $0,28 \cdot 10^6$ | $0,88 \cdot 10^6$ | $0,88 \cdot 10^6$ | $3,52 \cdot 10^6$ | $31,7 \cdot 10^6$ | $36,1 \cdot 10^6$ | $37 \cdot 10^6$ | $1,3 \cdot 10^{-1}$ |
| 11 | Золото | $5 \cdot 10^{-7}$ | $2,1 \cdot 10^9$ | $50 \cdot 10^3$ | $25 \cdot 10^3$ | $75 \cdot 10^3$ | $75 \cdot 10^3$ | $300 \cdot 10^3$ | $2700 \cdot 10^3$ | $3075 \cdot 10^3$ | $3,15 \cdot 10^6$ | $1,5 \cdot 10^{-1}$ |

Одновременно укажем, что для подавляющего числа металлов, за исключением железа и, возможно, меди, а особенно для цинка, кобальта, ртути, приведенные цифры степеней концентраций в определенной мере характеризуют и порядок относительных масс металлов, существующих в виде собственных минералов. Действительно, металлы в месторождениях существуют, как правило, в виде минералов, тогда как в горных породах — они находятся преимущественно в безминеральной форме.

Следует особенно подчеркнуть, что вычисленные цифры степеней концентраций являются средними и характеризуют земную кору в целом. Местные значения этих показателей могут значительно отличаться от упомянутых средних цифр. Так для одного из оловорудных месторождений, залегающего в гранитоидах, подсчет, произведенный автором в предположении поступления всего концентрированного олова в месторождение из вмещающих гранитоидов, при протяженности " родоначального" массива в глубину всего на 1 километр и для перспективно оценочных запасов месторождения и фактических содержаний олова в гранитоидах, дает степень концентрации порядка 12-13%, что в 4000 раз выше средней. Как указывает Ч. Андреатта (36), "Металлы, сконцентрированные в месторождениях сиалической части литосферы в виде рудных минералов, составляют лишь незначительную часть металлов, рассеянных в различных породах земной коры. К примеру, содержащийся во всех месторождениях Восточных Альп цинк с учетом известных его запасов близ поверхности и предполагаемых на глубине следует рассматривать как 1/1000 часть всей массы цинка, содержащегося в породах, слагающих территорию соответствующей области. То же самое можно сказать о свинце, меди и т.п." Таким образом, по Ч. Андреатта степень концентрации цинка в его месторождениях для Восточных Альп составляет 0,1%, что, примерно, в 5 раз больше средней. Примеры подобного рода, показывающие местные увеличения степени концентрации в заведомо рудоносных районах, могут быть значительно умножены.

В то же время, имеется достаточно много участков, районов и территорий, где не известны какие-либо рудные месторождения и где, следовательно, степени концентраций тех или иных металлов, при принятых условиях подсчетов, практически равны нулю. Например, часто встречаются огромные по площади выходы глубоко эродированных гранитоидных массивов и развитые в определенных местах (например, в некоторых нефтеносных районах) монотонные, не подвергшиеся тому или иному постороннему воздействию песчано-глинистые (сланцевые) толщи. Сюда же может быть отнесена территория США, общей площадью (с Аляской) около 9 млн. кв. км, на которой, по существу, нет ни одного промышленно-важного месторождения олова, хрома, марганца. Подобные участки земной коры преобладают, о чем свидетельствует хотя бы тот факт, что даже в хорошо изученных рудоносных районах на каждое промышленное рудное месторождение

приходится многие сотни квадратных километров пустых площадей. Поэтому нет основания утверждать, что снижение рудных кондиций и связанное с этим расширение круга "месторождений" даст возможность для степени концентраций значительно приблизиться к единице, за исключением того случая, когда кондиции будут равны кларковым значениям. Но тогда "месторождением" будет вся земная кора, а "рудой" — любое геологическое образование с рассеянным металлом кларкового содержания.

Итак, не вызывает сомнений, что сосредоточенные в месторождениях запасы металлов составляют ничтожные доли (десятичные — максимум десятые доли %) от их общих запасов в земной коре. Остальной подавляющий фонд металлических ресурсов находится в рассеянном, преимущественно безминеральном, состоянии в горных породах литосферы. Поэтому имеются все основания говорить о существовании внутри различных образований литосферы полей рассеяния в первую очередь рудообразующих элементов с однообразно низкими (кларковыми) содержаниями.

Помня о том, что в рудах, слагающих месторождения металлов, кларк концентрации всегда выше единицы, можно рассматривать рудные месторождения как положительные геохимические аномалии, возникающие и существующие в полях естественного рассеяния, единообразно низких по содержаниям. По современным взглядам, возникновение положительных геохимических аномалий, т.е. рудных месторождений, есть результат определенных природных явлений. В.И.Вернадский (23) в свое время заметил: "Все геохимические процессы стремятся к состоянию, в котором действенная, свободная энергия системы, произведя работу, сходит на нет, или приближается к минимуму. Равновесие этой системы устанавливается тогда, когда произведена вся работа, отвечающая этой энергии.

Для среды, в которой находятся атомы-носители действенной энергии, устойчивое равновесие будет достигать только тогда, когда эти атомы будут распределены в пространстве с максимальной однородностью, когда в каждом участке данного пространства достигается возможный при данном количестве атомов минимум такой энергии".

Если согласиться с этой весьма правдоподобной точкой зрения, то все рудообразующие процессы необходимо считать происходящими с затратой внешней энергии, которая, во всяком случае, способна противостоять рассеивающей внутренней энергии атомов и молекул насильственно концентрируемого в месторождениях рудного вещества.

Природа этой внешней, по отношению к процессам рудообразования, энергии различная, так же как и формы ее проявления в разных процессах рудообразования. Так в образовании месторождений, прямо или косвенно связанных с магматической деятельностью, очевидным образом принимают участие, если ограничиться рассмотрением главных видов затрачиваемой извне энергии, тепловая и работа сил гравитации, механического сжатия (или расширения), подъема. При образовании месторождений иного генезиса главными видами затрачиваемой энергии, следует считать энергию солнечного излучения, химическую актив —

ность воды, работу сил гравитации, жизненную энергию организмов, механическую и тепловую энергию возникающие в недрах и т.п. Помимо прочего, необходима минимально благоприятная геологическая обстановка, чтобы работа тех или иных сил привела к желательному результату.

Ниже сделана попытка предварительно рассмотреть вопрос о видах и формах внешней энергии, принимающей участие в формировании рудных месторождений различных генетических классов, а также геологических условий, благоприятствующих этому. Классы месторождений установлены по генетической классификации В.Линдгрена (37) и В.А.Обручева (38).

Рудные месторождения глубинного происхождения в целом прямо или косвенно связаны с магматической деятельностью, и, вероятно, образование их тесно связано с остыванием и кристаллизацией металлоносной магмы, доведенной предварительно до огненно жидкого состояния и введенной в верхние этажи.

В соответствии с изложенным, все упомянутые месторождения, независимо от их дальнейшей классификации, на самых первых этапах уже зависят от вмешательства тепловой и механической форм энергии.

Собственно магматические — подклассы эвмагматических и инъекционных месторождений — рассматриваются как непосредственный результат магматической деятельности, вызванный гравитационной дифференциацией без последующего обособления "рудной" магмы (эвмагматические месторождения) или, наоборот, с ее обособлением и последующим перемещением на некоторое расстояние и внедрением в твердую субстанцию (инъекционные месторождения). Указанная схема предполагает, во-первых, для этих подклассов месторождений вмешательство силы тяжести и ее работу в гравитационном поле по перемещению рудных минералов в направлении дна интрузии (по существу, освобождение потенциальной энергии, запасенной на этапе возникновения однородного по составу металлоносного расплава), и, во-вторых, только для второго подкласса — работу механических сил перемещения рудного расплава из места обособления к месту застывания. Природа этих сил неясна, но может быть связана с тектоническими силами "сжатия", выдавливающими "рудную" магму,

Следует подчеркнуть, что без достаточно длительного периода относительного покоя гравитационная дифференциация не может пойти достаточно далеко, и, в то же время, без своевременного вмешательства сил сжатия и заранее обеспеченных полостей (или ослабленных зон) не смогут возникнуть месторождения инъекции.

Постмагматические месторождения — пегматитовые, пневматолитовые, гидротермальные — рассматриваются образующимися на последних этапах магматической деятельности. В результате фракционной кристаллизации магмы возникают остаточные продукты этого процесса — подвижные расплавы, перегретые пары, жидко-

сти и горячие водные растворы, в той или иной степени обогащенные металлическими и сопутствующими им элементами. Предполагается, что будучи введенными в соответствующие ослабленные зоны или полости определенными силами и перемещаясь по ним, рудообразующие продукты сбрасывают здесь в ходе физико-химических процессов свою специфическую нагрузку, идущую на формирование рудных месторождений.

Указанная общепринятая схема образования постмагматических месторождений предполагает затраты внешней энергии помимо той, которая расходуется на расплавление и подъем магмы, в виде:

- а) работы сил тяжести на "выдавливание" остаточных продуктов из застывающей магмы массой образующихся твердых кристаллов;
- б) работы механических сил на преодоление сил тяжести и сил трения при перемещении рудообразующих продуктов из магматического очага вверх на участки рудоотложения;
- в) работы механических сил на профильтровывание растворителя сквозь полупроницаемые перегородки.

Однако конечный итог действия всех сил, понимая под итогом масштаб и форму месторождения, определяется, помимо прочего наличием благоприятных обстоятельств, из которых главнейшими, по-видимому, будут являться: спокойный регулярный ход всего процесса и своевременное возникновение ослабленных зон и полостей.

Рудные месторождения поверхностного происхождения по своей природе так или иначе связаны с деятельностью поверхностных агентов, приводящих к выветриванию существующих геологических образований, к перемещению вещества и к осадконакоплению. Среди образований этой группы различают месторождения выветривания и осадочные.

Месторождения выветривания представляют собой продукты поверхностного изменения либо первоначально переведенные в раствор, а затем отложенные в непосредственно окружающих породах на небольших расстояниях от места возникновения растворов в силу причин физико-химической или биохимической природы, либо нерастворимые и оставшиеся практически на месте разрушения.

Месторождения осадочные возникают в водных бассейнах, в силу физико-химических, биохимических, реже механических процессов.

В соответствии с такими взглядами на природу возникновения поверхностных месторождений необходимо признать вмешательство на различных этапах следующих видов внешней энергии:

- а) химической энергии поверхностной воды и кислорода воздуха на этапах химического выветривания и связанной с ней биохимической энергии, если в разрушении принимает участие жизнедеятельность организмов;
- б) энергии излучения солнца и ее колебания на этапах механического выветривания;
- в) механической энергии поверхностных вод, затрачиваемой на перемещение растворенных и взвешенных частиц;

г) энергии излучения солнца на испарение растворителя, имеющие место в образовании некоторых месторождений;

д) химической или биохимической энергии осадителей.

Помимо прочего, необходимо стечение благоприятных обстоятельств для того, чтобы конечным итогом всех перечисленных энергетических процессов была именно концентрация, а не рассеяние вещества.

В частности, концентрирующая деятельность водных потоков обеспечивает соответствующей геоморфологией, а жизнедеятельности — в первую очередь, климатическими условиями.

Рудные месторождения метаморфически включают в себя месторождения как ранее существовавшие и улучшенные (или ухудшенные) последующим метаморфизмом, так и образовавшиеся в результате тех или иных метаморфических процессов, как следствие мобилизации вещества.

При подобной схеме образования месторождений данной группы необходимо признать вмешательство и работу внешних сил, а именно:

а) механическую работу сил сжатия при динамометаморфизме;

б) тепловой энергии в случаях проявления термального метаморфизма;

в) энергии сложного происхождения, приводящей к изменению (особенно повышению) значений химического потенциала на участке метаморфизма и к последующей мобилизации вещества.

Приведенные соображения, по нашему мнению, свидетельствуют о том, что, действительно, любые рудные месторождения могут образоваться только вследствие затрат определенных видов и форм внешней энергии, что само по себе может осуществляться лишь в определенных случаях, причем одновременно должно возникнуть стечение благоприятных геологических и других обстоятельств. Эти выводы еще раз подтверждают мысль, что рассеянное состояние элементов в литосфере является общим, а участки концентраций — рудные месторождения — частными эпизодами на общем фоне рассеяния.

Все изложенное касается двух крайних полюсов всего ряда содержаний — геохимического рассеяния кларковых значений и промышленных концентраций, превышающих кларковые содержания во много раз. Наряду с этим, в природе наблюдаются случаи, когда содержания определенных элементов являются промежуточными. Примером могут служить многочисленные непромышленные рудопроявления, по существу, представляющие в известной части потенциальные руды будущего. К этой же категории образований следует отнести разного рода ареалы и ореолы рассеяния, успешно используемые в поисковых целях, которые более подробно будут освещены во второй части настоящей работы. Здесь заметим, что в связи с наличием в литосфере громадных участков с установленными в их пределах опытным путем только кларковыми содержаниями, количества металлов, сосредоточенные в образованиях с промежуточными содержаниями элементов, если могут превышать запасы промышленных руд, все же представляются весьма малыми по сравнению с запасами в рассеянном виде. Во всяком случае, существова-

ние подобных образований и их масштабы ни в какой мере не оказывают влияния на полученные цифровые характеристики соотношений запасов, сосредоточенных в рудных месторождениях, отвечающих современным условиям и в рассеянном состоянии в литосфере.

§ 3. Основные особенности существования отдельных элементов в литосфере

В настоящем параграфе сделана попытка в сжатом виде охарактеризовать, качественно и количественно, поведение отдельных элементов и групп их в важнейшей оболочке земли — литосфере. Для этих целей, в первую очередь, использованы сводные материалы, приведенные в "Геохимии" Ранкама и Сахама (3); при использовании иных источников это оговаривается особо. Для краткости, главное внимание сосредотачивается на рассмотрении поведения элементов в изверженных породах, поскольку последние, даже для самых верхних зон литосферы (2–4 км), являются преобладающими. Кроме того, для большинства элементов особенности их поведения в осадочных образованиях мало чем отличаются от поведения в изверженных породах. Если же интересующие отклонения существенны, они оговариваются особо.

Изложение ведется по первоначально систематизированным группам элементов, расположенным в порядке ослабления способности последних к образованию в изверженных породах собственных минералов.

Рассмотрение начнем с группы наиболее распространенных восьми элементов, преобладающих в литосфере.

Кислород, кремний, алюминий, железо, кальций, натрий, калий и магний являются главными элементами, образующими основные классы минерального царства — окислы, силикаты и карбонаты. Доля массы литосферы, слагаемая этими классами минералов, определяется в 98,7% (см. табл. 5). В то же время, сумма табличных весовых кларков перечисленных восьми элементов равняется 99,64%. Из близости цифр следует, что рассматриваемые элементы существуют в литосфере преимущественно в виде собственных минералов, и что именно их минеральные соединения составляют костяк литосферы. Это подчеркивается большим числом минералов, образуемых этими элементами.

Доказательство практически полного сосредоточения кислорода, кремния, алюминия, железа, кальция, натрия, калия и магния в соответствующих породообразующих минералах, входящих в состав той или иной породы, может быть получено прямым путем. Необходимо только сравнить содержания перечисленных элементов, определенные при помощи валового химического анализа, с содержаниями этих же элементов, вычисленными по данным непосредственного минералогического анализа и каноническим химическим формулам установленных минералов. Указанные расчеты были произведены для гранитоидов, как известно сла —

гающих по массе 2/3 литосферы; исходными данными послужили материалы трудов П.Н.Чирвинского, (39) А.Н.Заварицкого (8) и С.С.Кузнецова (28).

В табл.17 приведены данные минералогических анализов трех видов гранитоидов. В табл.18 сопоставлены аналитические и расчетные результаты содержаний в этих гранитоидах перечисленных 8 элементов.

Таблица 17

| Исследованный гранитоид | Содержания минералов в весовых процентах | | | | | | | Всего |
|---|--|---------------------|-------|--------|---------------------------|---------------|---------------|-------|
| | Орто- клаз | Плагио- клаз | Кварц | Биотит | Рого- вая об- манка | Пиро- ксен | Магне- тит | |
| Гранодиорит из Бьютт, Монтана (по П.Н.Чирвинскому) | 18,72 | 42,05 ^x | 21,48 | 9,36 | 5,07 | 2,43 | 0,89 | 100,0 |
| Гранит из Иль-зенштейна, Гарц (по П.Н.Чирвинскому) | 34,50 | 24,83 ^{xx} | 37,52 | 3,00 | - | - | 0,15 | 100,0 |
| Приповерхностные граниты (по А.Н.Заварицкому и С.С.Кузнецову) | 28,5 | 35,5 ^{xxx} | 27,5 | 5,0 | 2,5 | - | 1,0 | 100,0 |

Из рассмотрения отклонений расчетных значений относительно валового химического анализа вытекает, что если отбросить безусловно случайный результат по магнию во втором примере, по крайней мере 4 элемента — кислород, кремний, алюминий, магний — совершенно безоговорочно, с ничтожными погрешностями подтверждают своим поведением высказанное выше положение. Отклонения по трем следующим элементам — кальцию, натрию, калию, хотя и выражаются существенными значениями (особенно по натрию), но могут быть легко объяснены несовершенством определения реального минералогического состава образцов и, особенно, полевых шпатов. Так например, достаточно во втором случае установить большую основность плагиоклаза (большее содержание анортитовой молекулы), как отклонения по кальцию и натрию (в с ними и по кремнию) уменьшатся.

Что касается значительных отклонений по железу, то причину их надо искать в незначительности количества в гранитоидах и трудностях определения в шлифах собственных минералов этого элемента.

В породах осадочного происхождения роль O, Si, Al, Fe, Ca и Mg как основных минералообразователей, сохраняется полностью, тогда как для Na (переходящего в растворы) и K (сорбируемого почвами) несколько ослабляется.

x/ определен как Ab_3An_2

xx/ определен как $Ab_{12}An_1$

xxx/ определен как олигоклаз.

Таблица 18

| Исследованный гранитоид | Вид анализа | Содержания элементов в весовых процентах | | | | | | | | Сумма 8 эле- ментов |
|---|---|--|-------|------|-------|-------|-------|-------|--------|---------------------------|
| | | O | Si | Al | Fe | Ca | Na | K | Mg | |
| Гранитоид из Бьютт, Монтана, по П.Н.Чирвин- скому | Валовый химический | 48,04 | 30,17 | 8,46 | 3,53 | 2,87 | 2,10 | 3,54 | 1,29 | 100,0 |
| | Расчетный минера- логический | 47,94 | 30,51 | 8,74 | 2,93 | 3,13 | 2,51 | 2,96 | 1,28 | 100,0 |
| | Уклонение расчет- ного к валовому %% | -0,2 | +1,1 | +3,3 | -17,1 | +8,3 | +19,5 | -16,4 | -0,8 | - |
| Гранит из Ильзенштей- на, Гарц (по П.Н.Чирвин- скому) | Валовый химический | 49,46 | 35,07 | 6,94 | 1,64 | 0,35 | 1,83 | 4,61 | 0,10 | 100,0 |
| | Расчетный минера- логический | 49,46 | 36,36 | 6,39 | 0,58 | 0,30 | 2,70 | 4,00 | 0,21 | 100,0 |
| | Уклонение расчет- ного к валовому %% | +0,0 | +3,5 | -8,0 | -64,6 | -14,3 | +32,2 | -13,2 | -110,0 | - |
| Приповерх- ностные гра- ниты (по А.Н.Завариц- кому и С.С. Кузнецову) | Валовый химический | 48,86 | 32,97 | 7,69 | 2,50 | 1,43 | 2,59 | 3,43 | 0,53 | 100,0 |
| | Расчетный минерало- гический | 48,65 | 33,46 | 7,66 | 1,80 | 1,30 | 3,04 | 3,55 | 0,54 | 100,0 |
| | Уклонение расчетно- го к валовому %% | -0,4 | +1,5 | -0,4 | -28,0 | -9,1 | +17,4 | +3,5 | +2,0 | - |

Промышленные концентрации железа известны собственно магматического, постмагматического и осадочного происхождения; алюминия — осадочного и остаточного генезиса; для натрия и калия характерны концентрации в осадочных образованиях.

Безусловно, известная часть перечисленных элементов существует в литосфере и в безминеральном виде, в тех или иных формах. Об этом свидетельствует постоянное присутствие их в жидких включениях в минералах, в простейших бинарных минералах (см. табл. 7) и т.п. Однако количественная доля безминеральных форм существования рассматриваемой группы элементов в общем балансе их запасов в литосфере безусловно не велика. Для оценки ее обратим внимание, что по данным П.Н. Чирвинского (39), в анализированных им главнейших породообразующих минералах гранитоидов, в частности в кварцах, всегда присутствовали примеси основных петрогенических элементов, устанавливаемые по отклонениям от теоретических составов. Эти отклонения достигали 2%. Рассматривая их как следствие безминеральных примесей, можно принять, что упомянутые петрогенические элементы (Q, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg) в литосфере присутствуют в безминеральном виде в количествах, в среднем, 1% от их масс.

Титан, водород, углерод, фосфор, сера, цирконий — являются главными элементами минералообразователями аксессуариев в изверженных горных породах, а углерод, сверх этого, элементом минералообразователя карбонатов, в больших массах встречающихся в осадочных образованиях. Наряду с этим, заметные количества перечисленных элементов находятся в литосфере и в безминеральном виде в различных формах. Более подробные сведения по поведению отдельных элементов группы в литосфере приводятся ниже.

Т и т а н — в изверженных породах в количестве не меньшем 90% от всей его массы, сосредоточен в собственных минералах — ильменитах, рутилах, сфенах. Благодаря своей устойчивости, эти минералы сохраняются и в осадочных образованиях. Остальная часть общей массы титана (не более 10%) существует в породах, главным образом, в виде примесей трехвалентного иона в биотитах, флогопитах, а также в пироксенах и амфиболах. Главные массы титана в концентрациях представлены собственно магматическими месторождениями.

В о д о р о д — совершенно преобладающая масса его в литосфере находится в виде собственного минерала воды, а также в виде ковалентно связанного водорода и соединений H_2O и OH^{-I} , как закономерных составляющих, входящих в гидрокислы, слюды, некоторые амфиболы, апатиты и др. Наряду с этим, определенная часть свободного водорода и ионов H^{+I} и OH^{-I} присутствует в литосфере в безминеральном виде.

У г л е р о д — в литосфере, в массе своей сосредоточен в слагающих массивы магматических карбонатитах и в осадочных известняках, доломитах, мергелях и карбонатах, распространенных в виде аксессуариев во всех поро-

одах; часть углерода присутствует в виде графита и алмаза. Наряду с этим, известная часть углерода существует в литосфере и в безминеральном виде в формах CO_2 и CO в поровых и пленочных водах.

Ф о с ф о р — в изверженных породах не менее чем на 95% сосредоточен в апатитах, которые и являются его концентраторами. Остальная часть массы этого элемента существует в форме подмесей к цирконам и гранатам. В осадочных породах фосфор чаще всего встречается в виде фосфоритов, образующих в ряде случаев промышленные концентрации.

С е р а — в литосфере количественно практически нацело сосредоточена в магматических сульфидах (особенно железа), а также в осадочных сульфатах (гипс, ангидрит); известны и другие минералы серы (скаполиты, самородная сера). Наряду с этим, определенная часть серы присутствует в безминеральном виде, в форме ионов SO_2^{-2} и SO_3^{-2} в поровых и пленочных водах. В постмагматитах образует многочисленные сульфиды металлов.

Ц и р к о н и й — подавляющая часть его запасов в литосфере сосредоточена в цирконах (в изверженных породах и россыпях) и меньшая — в качестве примесей в фемических минералах.

Относительное количество массы перечисленных шести элементов, находящихся в литосфере в безминеральном состоянии, может быть принято (применительно, например, к наиболее распространенному — титану) за 10%.

Хром, иттрий, лантан, церий, фтор, хлор, медь, никель, осмий, иридий, платина, марганец — в литосфере встречаются одинаково часто как в виде собственных минералов различного происхождения (в том числе магматического), так и в безминеральном виде в тех или иных формах.

Х р о м — образует в основных и особенно ультраосновных изверженных породах акцессорные собственные минералы, такие как хромит, пикотит, и входит изоморфно в шпинели, гранаты, диопсиды, эпидоты; следы его, как правило, присутствуют в авгитах, роговых обманках, оливинах, форстеритах, биотитах, мусковитах. В определенных условиях возможно образование значительных минеральных концентраций в связи с ультраосновными породами.

Иттрий, лантан и церий (как и другие элементы редких земель) — типичные представители группы элементов, встречающихся в природе всегда вместе. Однако лишь три перечисленные элемента образуют собственные минералы. Они дают такие относительно широко распространенные акцессория изверженных пород, как алланит, монацит, ксенотим, гадолинит и др. Наряду с этим, иттрий, лантан и церий, равно как и остальные редкоземельные элементы, широко распространены в примесях различных форм к апатитам, флюоритам, сфенам, эпидотоцеозитам, цирконам, гранатам; весьма возможно, что биотит является наиважнейшим носителем этих элементов. В ряде случаев рассматриваемые элементы создают минеральные концентрации в пегматитах.

Фтор и хлор — представители галоидов, создающие собственные порообразующие минералы. Так, фтор создает фтор-apatиты и флюориты, особенно в кислых изверженных породах. Однако, по последним исследованиям, главная

доля массы фтора в изверженных породах сосредотачивается в силикатах, имеющих в составе гидроксильную группу (очевидно, изоморфное замещение), особенно образом в слюдах (биотите) и некоторых амфиболах. Одновременно часть фтора уходит в постмагматиты, где образует как собственный минерал (флюорит) так и подмеси в топазах, амблигоните, лепидолите и др. Хлор в изверженных породах образует хлор-апатиты, особенно в основных разностях, а в осадочных — галит, сильвин и др, часто в концентрированных массах. Наряду с этим, хлор присутствует в литосфере в безминеральной, в частности, ионной форме, а также в качестве подмесей к минералам, несущим комплексы SO_4 и CO_3 .

Медь и никель, в отличие от других металлических элементов, имеющих малые кларки, часто присутствуют в основных и ультраосновных разностях изверженных пород в виде собственных сульфидных минералов (халькопирита, реже борнита и кубанита, пентландита, смешанных кристаллов пентландит-пирротинового ряда), создающих в благоприятных условиях промышленные скопления. Общеизвестна также способность этих металлов уходить в постмагматиты и создавать в них минеральные месторождения, представленные широкой гаммой разнообразных минералов. При вторичных изменениях этих месторождений в зоне гипергенеза возникает широкая гамма вторичных минералов меди и никеля. Вместе с тем установлено, что медь в кислых разностях изверженных пород собственных минералов не образует, а входит в качестве примеси в силикаты, преимущественно темноокрашенные. Что касается никеля, то этот элемент в качестве примесей устанавливается в магматических силикатах (гиперстенах, биотитах) и аксессуарных сульфидных минералах (пиритах, пирротинах). Наибольшие концентрации никеля сосредоточены в собственно магматических месторождениях. Концентрации меди возникают магматическим и постмагматическим путем, а также, возможно, осадочным.

Осми́й, иридий и платина, как известно, тяготеют к ультраосновным и основным породам, где они способны создавать собственные минералы (сысерскит, невьянскит, поликсен). Однако, в основном, эти элементы сосредотачиваются в примесях к магматическим сульфидам пирротин-пентландитового ряда, где они образуют, вероятно, твердые растворы, а также — в хромитах. В силикатах содержания перечисленных элементов, как и вообще платиноидов, исчезающе малы. Следует заметить, что некоторые гидротермальные и пнеуматолитовые касситериты и молибдениты, а также ниобаты, танталаты, титанаты и цирконаты из гранитных пегматитов, часто несут в примесях заметные содержания этих элементов. Концентрации упомянутых металлов магматического происхождения приурочены к основным и ультраосновным породам.

Ма р г а н е ц — в изверженных породах собственных минералов не создает и присутствует в них, главным образом, в качестве спутника двухвалентного железа, обогащая темноцветные силикаты (в частности, биотиты и роговые обманки); реже он присутствует в кальциевых плагиоклазах.

Собственные минералы, иногда обильные, марганец создает в метаморфических, а также в некоторых осадочных породах. Известны гидротермальные ми —

нералы. Наиболее важные промышленные концентрации марганца встречены в осадочных и метаморфических породах.

Относительное количество массы перечисленных двенадцати элементов, находящейся в литосфере в безминеральном состоянии может быть оценено ориентировочно в 50%.

Литий, бериллий, бор, ниобий, тантал, торий в сколько-нибудь заметных количествах собственных минералов в изверженных и осадочных породах не создают и существуют в них в различных безминеральных формах. Только бор в особых случаях, в гранитных породах, заметно проявляется в виде турмалина и создает минеральные бораты в отложениях определенных лагун и озер.

Все эти элементы создают подчас обильные собственные минералы в результате пневматолизит-пегматитовых процессов. В этих же условиях возникают и промышленные концентрации рассматриваемых элементов.

Л и т и й, несмотря на свое сродство с другими щелочными металлами, не замещает натрий и калий в минералах. В изверженных породах этот элемент входит в повышенных количествах в магниевые минералы, изоморфно замещая собой магний. Собственные минералы образует в грейзенах и пегматитах.

Б е р и л л и й — в гранитах и сиенитах, главным образом, входит в решетки щелочных полевых шпатов, нефелина, содалита, слюд, щелочных амфиболов и пироксенов, не встречаясь в кальциевых минералах. В скарнах бериллий обогащает гранаты, эпидоты, аксиниты и особенно везувианы. В пегматитах бериллий создает собственные минералы (берилл, фенацит и др.)

Б о р — в подавляющей своей части в изверженных породах находится в скрытом состоянии в структурах силикатных минералов, особенно легко входя в решетки биотитов и амфиболов, несущих в составе гидроксильную группу. В условиях повышенной концентрации этого элемента в магме, могут возникнуть турмалиновые граниты, в которых бор создает собственный минерал-турмалин. Однако относительная распространенность подобных образований невелика. Отмечается высокая подвижность бора, проявляющаяся в "заражении" им самых различных магматических и постмагматических продуктов. Собственные минералы образует в скарнах, пегматитах, осадках некоторых озер и лагун.

Ниобий и тантал в нормальных изверженных породах известково-щелочной серии находится в титановых минералах (сфенах, перовскитах), а также в цирконах и других минералах циркония. Собственные минералы эти элементы особенно часто создают в пегматитах, а ниобий, сверх того, в карбонатитах.

Т о р и й по своему геохимическому поведению близок к группе редкоземельных элементов и в изверженных породах встречается, как правило, вместе с ними. Он обогащает монацит, алланит, ксенотим, а также другие минералы, являющиеся "хозяевами" элементов редкоземельной группы. Наряду с этим, торий в значительной части своей массы скрывается в цирконах. Возникновение собственных минералов находится в связи с пегматоидным процессом.

Цинк, свинец, олово, молибден, вольфрам, уран, кобальт, ртуть, серебро, золото, мышьяк, сурьма, висмут, селен, теллур, стронций, барий, ванадий

аналогично только что описанным элементам собственных минералов в изверженных и осадочных образованиях не создают и существуют в них, в своей главной массе, в форме тех или иных безминеральных примесей. Только лишь один стронций в редких случаях (в осадочных породах) представлен в некоторой части своей массы в виде стронцианита и целестина.

Все эти элементы обычно проявляются в минеральном виде с образованием различных по сложности состава минералов в продуктах пнеуматолито-гидротермальной деятельности. В этих же условиях возникают и промышленные концентрации рассматриваемых элементов.

Ц и н к - в изверженных породах стремится к замещению двухвалентного железа и магния в структурах минералов этих элементов. Среди подобных минералов биотит является главнейшим носителем цинка; амфиболы и пироксены также содержат его в примесях. Цинк способен создавать собственные редкие минералы из группы шпинелей (франклинит и др.) в метаморфических породах. Легкая выщелачиваемость цинка из изверженных пород, установленная Л.В.Таусоном, говорит о нахождении его в волосных и молекулярно-пленочных водах. Главные массы цинка в гидротермальных образованиях сосредоточены в собственных минералах.

С в и н е ц - в изверженных породах в значительно больших содержаниях устанавливается в кислых (гранитоидных) породах, нежели в основных или в ультраосновных. В кислых породах этого элемента особенно много в силикатах и фосфатах, где он присутствует, по-видимому, в виде двухвалентного свинца, замещающего калий и кальций. Так он устанавливается всегда в калишпатах и биотитах, а также в апатитах, моноклинных пироксенах, эпидотах, флюорите. Аналогично цинку, вероятно наличие части свинца в породах в виде растворов в волосных и пленочных водах. Собственные обильные минералы свинца известны в гидротермальных жилах.

О л о в о - подобно свинцу более обильно в кислых породах типа гранитов и особенно в грейзенах. Полагают, что в породообразующих силикатных минералах олово замещает ряд элементов: в частности, четырехвалентный ион олова - двухвалентное железо; а двухвалентный - кальций. Наконец, изредка в гранитоидах установлен в числе аксессуариев - касситерит. Рядом исследователей высказывается предположение, что в силикатах олово способно накапливаться в виде примеси лишь до определенного предела, а затем выделяется в форме касситерита, хотя возможно, что касситерит в изверженных породах наложенный. Получены материалы, подтверждающие, что олово особенно накапливается в слюдах. В примесях олово установлено в титановых, тантало-ниобатовых и вольфрамовых минералах из пегматитов и в биотитах, турмалинах, плагиоклазах, флюоритах, сфалеритах, галенитах, халькопиритах, реже в пиритах и пирротинах из пнеуматолито-гидротермальных образований. Собственные минералы олова образуются в пнеуматолито-пегматитовую и гидротермальную фазы.

М о л и б д е н - подобно свинцу и олову обогащает собой кислые породы типа гранитов. Однако согласно последним данным, приведенным в сводной

статье П.Курода и Э.Санделла (40), разница в содержаниях этого элемента в различных породах не особенно резкая и для крайних членов (граниты-ультрабазиты) отличается всего в три раза. Это, очевидно, свидетельствует о пониженной склонности рассматриваемого элемента к изоморфным замещениям. Согласно этим же исследователям, количество молибдена, находящегося в изверженных породах в примесях к силикатам и окислам, должно быть несравненно большим, чем сосредоточенное в собственном минерале-молибдените, присутствие которого изредка устанавливается в гранитоидных породах. Анализы показывают, что молибден может встречаться в повышенных количествах в самых различных минералах: в щелочных полевых шпатах, плагиоклазах, пироксенах, амфиболах, биотитах и особенно в магнетитах и ильменитах. Кварцы разного происхождения (магматический, пегматитовый, жильный) не содержат значительных количеств молибдена, зато в некоторых гранитоидах главная масса рассматриваемого элемента сосредотачивается в полевых шпатах. Собственные минералы молибдена образуются, подобно олову, в пнеуматолито-пегматитовую и гидротермальную фазы.

В о л ь ф р а м — в изверженных породах ведет себя подобно молибдену, с которым имеет сходные ионные радиусы и общность химических свойств; точных сведений по интересующему вопросу, по существу, нет. В пегматитах вольфрам в примесях установлен в тантало-ниобатах. В пнеуматолито-пегматитовых и гидротермальных образованиях возникают собственные минералы вольфрама.

У р а н — накапливается в кислых породах типа гранитов. Здесь он сопровождается цирконий (и торий) в цирконах, а также редкоземельные элементы (и торий) в их минералах (алланитах, монацитах, ксенотимах). В пегматитах уран в примесях обычно встречается в тантало-ниобатах, а в пнеуматолито-гидротермальных образованиях — в флюоритах и опалах.

Вместе с тем нельзя забывать об опытах М.Р.Клеппера и Д.Г.Уайнта (24) и Дж.Н.Нейерберга (18) по выщелачиванию безминерального урана из изверженных пород слабыми кислотами, результаты которых с полным основанием могут интерпретироваться как доказательства существования урана в породах в форме растворов в волосно и молекулярно-пленочных водах. Уран образует обильную гамму собственных минералов в гидротермальных жилах и в продуктах их вторичных изменений. Промышленные концентрации урана-минеральные и безминеральные образуются эндогенным и экзогенным путем.

К о б а л ь т, как и никель, в большей мере тяготеет к основным и ультраосновным породам, хотя известно, что ряд гидротермальных жил с кобальтом стоит в генетической связи с гранитами. Некоторые количества кобальта в породах сосредотачиваются в аксессуарных сульфидных минералах (пентландитах, пирротинах, пиритах), однако его главная часть в этих условиях скрывается в структурах породообразующих минералов, особенно железомagneзиальных. В последних примеси кобальта устанавливаются в оливинах, пироксенах, амфиболах, биотитах. Обильные минералы кобальта известны в гидротермальных жилах и продуктах их вторичных изменений. Промышленное извлечение кобальта, как правило, идет из безминеральных концентраций его в железных и никелевых сульфидах и сульфо-арсенидах.

Р т у т ь — в изверженных породах присутствует в незначительных количествах, притом однообразных, вне зависимости от типа пород. Это говорит, скорее всего, об отсутствии у ртути склонности к изоморфизму, хотя по А.А. Саукову (12), ртуть может замещать собой кальций и барий. Собственные минералы ртути образуются в гидротермальную фазу, где и известны ее концентрации.

Серебро и золото — в породах содержатся в точно не подсчитанных, ничтожных количествах, а формы проявления их достоверно не выяснены. Есть основания думать, что в литосфере эти элементы ведут себя в известной мере аналогично меди, накапливаясь в магматических сульфидах и обогащая поздние магматические продукты. Отмечаются случаи наличия золота в примесях к пневматолитовым касситеритам и молибденитам, а также к пегматитовым ильменорутилам, танталитам, самарскитам. Серебро спектрально устанавливается практически однообразно. Собственные минералы и концентрации создаются в гидротермальную фазу. Серебро чаще всего извлекается из серебросодержащих галенитов.

Мышьяк — по данным Х.Ониси и Э.Санделла (25), принадлежит к элементам, содержания и схемы распределения которых в изверженных породах, в основном, сходны для гранитных пород, средних пород, базальтов и диабазов и для габбро. Только ультрабазиты несколько беднее. Вместе с тем характер распределения мышьяка в породах обычных типов, а также содержания его в породообразующих минералах показывают, что этот элемент не связан исключительно, или хотя бы даже в основном, с каким-нибудь одним из главных компонентов, что говорит о незначительной способности мышьяка к изоморфным замещениям. Валентное состояние мышьяка в породах не представляется ясным, хотя, по-видимому, преобладает трехвалентная форма и, в меньшей мере, пятивалентная. Для некоторых пород установлено, что примерно половина мышьяка в них приурочена к полевшпатам, что может говорить об изоморфизме в этом случае трехвалентного алюминия и мышьяка. В то же время авторами отмечается легкость выщелачивания мышьяка из пород, что скорее говорит о нахождении рассматриваемого элемента в форме раствора в волосных и пленочных водах. В гидротермальных образованиях мышьяк в виде примеси устанавливается в различных сульфидах. Там же он создает собственные минералы и концентрации.

Сурьма — по данным Х.Ониси и Э.Санделла (25), не обнаруживает заметного предпочтения ни кислым, ни основным породам и в этом отношении сходна с мышьяком. Однако из-за незначительных содержаний сурьмы в породах, изучение количественного распределения и форм нахождения весьма затруднительно. В гидротермальных жилах сурьма создает собственные минералы и минеральные концентрации, а в примеси обычна в галенитах и других сульфидах.

Висмут — из-за недостатка материалов не дает возможности судить о его поведении в изверженных породах. Однако есть основание считать, что поведение будет такое же, как и его ближайших аналогов — мышьяка и сурьмы. В гидротермальных жилах висмут создает собственные минералы и подмеси к галенитам.

Селен и теллур — являются спутниками серы. Их содержания и распределение в изверженных породах, а тем более в различных их типах не выяснены. Вместе

с тем можно считать установленным, что селен и теллур сопровождают серу в ранних сульфидных сегрегациях, а селен замещает ее во всех случаях проявления серы в природе. В некоторых эпитермальных образованиях возникают собственные минералы этих элементов.

Стронций и барий характеризуются геохимически тем, что главные массы их в изверженных породах сосредоточены в качестве примесей к основным породообразующим минералам, притом стронция к кальциевым и менее к калиевым, а бария практически нацело — к калиевым. Конкретно, стронций накапливается в плагиоклазах и частично ортоклазах, а барий — в калишпатах, биотите, мусковите.

Собственные минералы стронция известны в некоторых осадочных породах и гидротермальных образованиях; барий очень часто образует собственные минералы в гидротермальных жилах.

В а н а д и й — в изверженных породах проявляется весьма многосторонне, что объясняется разновалентностью его ионов (от трех до пяти) и способностью пентавалентного ванадия комплексоваться не только с кислородом, но и серой. Все это позволяет ванадию проникать в структуры разнообразных чуждых минералов,

Так в изверженных породах ванадий скрывается в структурах многих минералов темного цвета, содержащих титан, железо, алюминий и особенно часто в титаномагнетитах, сфенах, рутилах, пироксенах, амфиболах, слюдах. В полевых шпатах ванадий встречается в незначительных количествах, зато обогащает часто апатиты. Собственные минералы ванадия известны в специфических гидротермальных жилах и некоторых экзогенных образованиях.

Рубидий, и цезий; редкоземельные элементы (празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций); германий, скандий, таллий, кадмий, галлий, гафний, индий, рений; рутений, родий, палладий; бром и иод; азот и инертные газы (аргон, гелий, неон, криптон, ксенон); короткоживущие радиоактивные элементы (технеций, прометий, астатий, франций, полоний, радон, радий, актиний, протактиний) — существуют в литосфере практически нацело в безминеральном виде.

Способность некоторых из перечисленных элементов как то: цезия, германия, скандия, таллия, кадмия, брома, иода, азота — создавать все же единичные собственные минералы проявляется редко, в крайне специфических случаях и геохимического значения не имеет. Можно со всем правом считать, что всем элементам рассматриваемой группы безминеральное существование в литосфере свойственно в той же мере, в какой главным элементам литосферы свойственно существовать в виде собственных минералов.

Рубидий и цезий являются типичными рассеянными элементами и в изверженных породах нацело присутствуют в виде примесей, главным образом к биотитам, калишпатам и альбитам; известны микроклины особенно богатые рубидием (амазониты). Аналогичным образом эти элементы обогащают калишпаты и слюды в

пегматитах. В этих же условиях цезий создает редкие собственные минералы (поллуцит), подчас промышленно извлекаемые.

Редкоземельные элементы (празеодимий и др.) — как указывалось уже выше, в природе встречаются всегда вместе и сопровождают иттрий, цезий, лантан. Такие минералы упомянутых редкоземельных элементов как алланит, монацит, ксенотим и др. всегда содержат в примесях празеодим и другие элементы из той же группы редких земель. Одновременно рассматриваемые элементы устанавливаются в примесях к апатитам, флюоритам, сфенам, эпидото-цоизитам, цирконам, гранатам; весьма возможно, что биотит является основным носителем этих элементов. Вероятно, некоторые элементы (гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, европий, туллий, иттербий, лютеций) способны изоморфно замещать кальций.

Германий — предпочтительно распространен в гранитах и скрывается в кварце и силикатах, замещая кремний, а также присутствует в рутилах. В постмагматитах обогащает топазы, гранаты, сфалериты и сложные сульфосоли и угнетен в арсенидах и антимонидах. Присутствует в золах углей, откуда обычно и извлекается. Образует редкие собственные минералы.

Скандий — по В.И.Вернадскому, типичный элемент всеобщего рассеяния. В последнее время установлен факт обогащения скандием железомagneзиальных минералов: пироксенов, амфиболов, особенно биотита. В пегматитах скандий обогащает вольфрамиты, касситериты, монациты и очень редко образует единичные собственные минералы (тортвейтит).

Таллий — в изверженных породах обогащает ортоклазы и мусковиты, а также плагиоклазы, что вероятно, объясняется способностью одновалентного таллия замещать калий, а трехвалентного — кальций. В калиевых минералах таллия встречается с рубидием и здесь, по свидетельству Аренса, отношение содержания этих элементов может сохраняться с редким постоянством. Кроме того, таллий установлен в турмалинах, диаллаге, кварце. Аналогично поведение таллий в постмагматитах, где он обогащает биотиты и галениты. Образует редкие собственные минералы.

Кадмий — в изверженных породах, по некоторым данным (Санделл и Голдич), подобно цинку концентрируется в железомagneзиальных минералах, особенно в биотите; одновременно примеси кадмия установлены в апатитах и существенно плагиоклазовых образованиях. Однако детали распределения кадмия еще не изучены. В гидротермальных образованиях низких температур кадмий особенно обогащает сфалериты, откуда, как правило, и извлекается. Образует редкие собственные минералы (гринокит).

Галлий — в основном свойственен средним и кислым породам, особенно гранитам и сиенитам. Здесь он склонен к алюмосиликатам, где, по-видимому, замещает алюминий, хотя отношения галлия к алюминию в этих образованиях не отличаются постоянством и варьирует в 10^4 раз. В некоторых случаях галлий обогащает железные и хромитовые руды. В постмагматитах галлий обогащает мусковиты, лепидолиты и турмалины, а также сфалериты.

Гафний — по общим физико-химическим свойствам близок к цирконию и в природе всегда его сопровождает. В то же время отношения гафния к цирконию различны и заключены в пределах от 1 до 15%, чаще 2%. В циркониевых минералах с повышенными содержаниями гафния концентрации урана, тория, редких земель и скандия также повышенные.

Индий — в основном связан со средними, кислыми и щелочными породами и концентрируется преимущественно в амфиболах. В пегматитах обогащает железо-магнезиальные ниобаты, а в грейзенах — мусковиты, биотиты, турмалины, а также касситериты и вольфрамиты. В гидротермальных сульфидах индий сильно обогащает сфалериты, где его содержания могут достигать до 1%, а также халькопириты, станнинны и др.

Рений — характеризуется своей дисперсностью, хотя, по некоторым данным, может обогащать магматические сульфиды и хромиты. Содержания рения в пегматитах и особенно в ниобатах, танталатах, цирконах, гадолинитах — повышенные. Наивысшие содержания рения (до 0,25%) установлены в молибдените, что объясняется возможностью изоморфных замещений.

Рутений, родий, палладий — почти всегда встречаются вместе с осмием, иридием, платиной в качестве примесей к минералам последних или присутствуют вместе с ними в решетках „минералов-хозяев“ (магматических сульфидов, хромитов и др.).

Бром и иод — являются типичными рассеянными элементами. Точные формы нахождения этих элементов в породах не установлены; известно, что наибольшие количества брома были обнаружены в лабрадоре, а иода — в гипертене.

Азот и инертные газы содержатся, за исключением гелия и аргона, в разных типах пород и минералов практически единообразно, что свидетельствует об отсутствии у этих элементов какой-либо склонности к замещениям. Неравномерность содержания гелия и аргона объясняется исключительно их связями с радиоактивными превращениями. Присутствие перечисленных элементов устанавливается в газообразных выделениях из горных пород, в подземных водах, газовых вулканических продуктах, газовых фонтанах.

Короткоживущие радиоактивные элементы содержатся в литосфере в ничтожных количествах (10^{-8} — $10^{-12}\%$). Поведение их определяется либо общими химическими качествами, либо предыдущей историей материнских продуктов. Так технеций сходен с рением, прометий — с неодимом, астатий — одновременно с иодом и полонием, франций — с щелочными металлами, Полоний, радон, радий, актиний и протактиний, являясь последующими членами трех природных радиоактивных рядов (двух изотопов урана и тория), геохимически проявляются там, где ранее сконцентрировались материнские элементы. Такими образованиями являются пегматиты, пневматолитовые и гидротермальные образования. В процессе миграции элементов, возникающей под влиянием ряда причин, в частности, связанных с явлениями выветривания, происходит отделение продуктов реакции. Одна-

| №№ пп | Геологические об- разования литосфе- ры | Виды существования элементов в литосфере | | | | |
|----------|---|--|---|--|---|---|
| | | Рассеянное состояние | | | Концентрированное состояние | |
| | | преобладающе в ми- неральном виде | одновременно в минераль- ном и безминеральном видах | преобладающе в безминераль- ном виде | в виде собственных ми- нералов наиболее обычны: | в виде безминеральных примесей наиболее обычны: |
| 1 | <u>Изверженные породы</u> Составляют по массе 95% в среднем от литосферы на глуби- ну 16 км и 25% на поверхности | I4 элементов а) В главных поро- образующих мине- ралах: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg б) В акцессорных ми- нералах: Ti, H, C, P, S, Zr | II элементов Cr, Y, La, Ce, F, Cl, Cu, Ni, Os, Ir, Pt | 67 элементов Mn, Li, Be, B, Nb, Ta, Th, Zn, Pb, Sn, Mo, W, U, Co, Hg, Ag, Au, As, Sb, Bi, Se, Te, Sr, Ba, V, Rb, Cs, TR (без La, Ce, Pm) Ge, Sc, Tl, Cd, Ga, Hf, In, Re, Ru, Rh, Pd, Br, J, N, Ar, He, Ne, Kr, Xe, короткоживущие ак- тиноиды | Fe, Ti, P, S, Cr, Cu, Ni, Os, Ir, Pt | Co - в магматических сульфидах; Ru, Rh, Pd - совместно с основными платино- идами; V - в некоторых железорудных и титановых месторождениях |
| 2 | <u>Осадочные породы</u> Составляют по массе 5% в среднем от ли- тосферы на глубину 16 км и 75% на поверхности | II элементов а) В главных поро- образующих мине- ралах: O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, H, C б) В акцессорных ми- нералах: Ti, P, Zr | II элементов Na, K, S, Cr, Y, La, Ce, Cl, Mn, B, Sr | 70 элементов Li, Be, F, Nb, Ta, Th, TR(без La, Ce, Pm), Rb, Cs, Cu, Ni, Zn, Pb, Sn, Mo, W, U, Co, Hg, Ag, Au, As, Sb, Bi, Se, Te, B, V, Os, Ir, Pt, Ru, Rh, Pd, Ge, Sc, Tl, Cd, Ga, Hf, In, Re, Br, J, N, Ar, He, Ne, Kr, Xe, корот- коживущие актиноиды | Al, Fe, Na, K, C, P, S, Cl, Mn, B, Sr (не считая concentra- ций в общеизвестных россыпных месторожде- ниях Au, Pt, Sn и др.) | U - в фосфоритах; V - в бурых железняках; U, V, Mo - в углесто- кремнисто-глинистых сланцах; Ge, Co - в углях; Ge - в метаморфических железных рудах; Ga - в бокситах |
| 3 | Пегматито- пнеуматоли- товые обра- зования Пнеуматоли- то-гидротер- мальные об- разования | I4 элементов O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, C, P, S, Zr | I8 элементов Y, La, Ce, Th, U, F, Mn, Li, Be, B, Nb, Ta, Sn, Mo, W, Bi, Cs, Sc | 60 элементов Cr, Cl, Cu, Ni, Zn, Pb, Co, Hg, Ag, Au, As, Sb, Se, Te, Sr, Ba, V, Rb, TR (без La, Ce, Pm), Ge, Tl, Cd, Ga, Hf, In, Re, Os, Ir, Pt, Ru, Rh, Pd, Br, J, N, Ar, He, Ne, Kr, Xe, короткоживущие актиноиды | Si, Al, Y, La, Ce, Th, U, F, Li, Be, B, Nb, Ta, Sn, Mo, W, Cs, Sc | TR (без La, Ce) - в минералах La и Ce и др. Re - в молибденитах |
| 4 | | I3 элементов O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, C, P, S | 3I элемент Li, Be, B, Sn, Mo, W, Bi, Cu, Ni, Zn, Pb, Co, Hg, Ag, Au, As, Sb, Se, Te, Sr, Ba, V, U, F, Mn, Y, La, Ce, Ge, Tl, Cd | 48 элементов Zr, Th, Nb, Rb, Cs, Sc, Cr, Cl, TR (без La, Ce, Pm), Os, Ir, Pt, Ru, Rh, Pd, Ga, Hf, In, Re, Br, N, Ar, He, Ne, Kr, Xe, ко- роткоживущие актиноиды | Fe, S, Sn, Mo, W, Bi, Cu, Ni, Zn, Pb, Co, Hg, Ag, Au, As, Sb, Se, Te, Ba, V, U, F | Ge, Tl, Cd, Zn - в сульфидных полиметал- лических рудах; Cd особенно с ZnS; Re - в молибденитах; Au - в сульфидах |



ко из-за ничтожных содержаний и короткой жизни рассматриваемых элементов этот процесс не приводит к каким-либо важным геохимическим последствиям. Следует лишь отметить поисковое значение радона.

Для всей гаммы элементов, начиная с лития, бериллия, бора и т.п. и кончая короткоживущими радиоактивными элементами, количество массы их находящейся в безминеральном состоянии практически равняется 100%.

В табл.19 приведены важнейшие особенности поведения отдельных элементов и групп их в образованиях литосферы.

В заключение, для характеристики основных особенностей поведения элементов в литосфере в целом, приведу во внимание лишь геохимические особенности составов изверженных и осадочных пород (особенно первых), поскольку именно эти образования слагают подавляющую часть массы литосферы.

С этой оговоркой могут быть приведены следующие положения:

1. Минералообразователями в литосфере являются всего 28 элементов O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, C, P, S, Zr, Cr, Y, La, Ce, F, Cl, Cu, Ni, Os, Ir, Pt, Mn, B, Sr. Из них первые 14 (от O до Zr) являются основными и в подавляющей части своих масс находятся именно в виде минералов, а следующие 14 (от Cr и до Sr) второстепенными и в значительной части своих масс существуют и в безминеральном виде. Удельный вес перечисленных 28 элементов в строении земной коры очень велик и на долю только первых 8 элементов приходится по сумме табличных кларков 99,64% от ее массы.

2. Остальные 64 элемента: редкие щелочи (Li, Rb, Cs), большинство промышленно-важных металлических элементов и их спутники Zn, Pb, Co, Hg, Ag, Au, Sb, U, Th, Sn, Mo, W, Be, Nb, Ta, Bi, As, Se, Te, V, Ba, TR (без La, Ce, Pm), редкие рассеянные металлы (Ge, Sc, Tl, Cd, Ga, Hf, In, Re) платиноиды (Ru, Rh, Pd), рассеянные галоиды (B, I), азот и инертные газы, короткоживущие радиоактивные элементы существуют в литосфере практически нацело по массе в безминеральном состоянии. Образуемые частью этих элементов в специфических условиях подчас весьма обильные минералы в балансе запасов этих элементов в литосфере играют исчезающе малую роль. Также исчезающе мала роль и концентрированных запасов этих элементов. Поэтому можно сказать, что перечисленные 64 элемента в литосфере существуют в состоянии безминерального рассеяния.

Сумма табличных кларков рассматриваемых элементов невелика и равняется 0,14%. Однако с учетом того, что эту цифру слагают кларки 64 элементов и в том числе минимум 20 промышленно важных металлов, она приобретает особый смысл и значение.

3. В безминеральном, притом рассеянном виде в литосфере, как это отмечалось при описании особенностей поведения элементов, присутствует в той или иной доле своей массы любой элемент, любая группа их из 92 элементов, известных в литосфере. Приведенные выше цифры долей масс групп элементов, находящихся в безминеральном рассеянном состоянии, с учетом сумм табличных

кларков этих групп, позволяют оценить ориентировочно долю массы литосферы, находящейся в безминеральном рассеянии по всем 92 элементам, в I,35-I,40%. Эта цифра в балансе литосферы так же мала, однако в свете устанавливаемых в последние годы многообразных взаимозависимостей между безминеральным рассеянием и минеральной концентрацией, позволяющих уверенно обнаруживать концентрации по рассеянию, не должна служить основанием для пренебрежения последним. В этой связи уместно привести старое высказывание В.И.Вернадского что "изучение этих следов - этих рассеяний - есть одна из основных наших задач в геохимии".

4. Изложенное относится только к литосфере. Если же учесть, что для других геосфер - гидросферы, атмосферы, биосферы - безминеральное существование подавляющего числа элементов, за исключением кислорода и водорода, дающих жидкий минерал - воду, является единственным, то значимость подобного вида существования элементов в природе подчеркивается с особенной силой.

5. Одновременно обратим внимание на то обстоятельство, что современные средства исследования не дают еще возможности с несомненностью устанавливать формы безминерального существования элементов. Поэтому в этой области еще многое объясняется умозрительно, исходя из общих соображений об особом значении ионных зарядов и ионных радиусов. Именно так в геохимии укрепилось стремление объяснять закономерности существования элементов в минералах чуждого им состава с помощью одного изоморфизма. В предыдущем параграфе были высказаны сомнения в возможности объяснить существование элементов в примесях только таким путем и были приведены соображения об иных формах, имеющих мало общего с изоморфическим замещением. В силу этого в данной работе при описании геохимического поведения элементов в горных породах сознательно не делается упор на изоморфизм.

6. Особое внимание при описании поведения элементов в примесях уделялось перечислению тех минералов, в которых опытным путем чаще всего устанавливаются повышенные концентрации интересующего нас элемента. Вероятность изоморфного замещения главного элемента элементом-примесью указывалась при этом как причина лишь в общепринятых несомненных случаях. В связи с этим надо обратить внимание на ту характерную деталь, что для большинства элементов-примесей наиболее обычным "минералом-хозяином" является биотит, хотя он по своему каноническому составу очень близок к амфиболам, а от плагиоклазов разнится элементами, изоморфные способности которых нельзя признать универсальными. Тем не менее именно биотитам, и часто вообще слюдам, в качестве "минералов-хозяев", отдают предпочтение "элементы-гости". Это объясняется легче всего характером структуры слюдястых минералов, обладающих повышенной проницаемостью, а с ней и вместимостью по плоскостям спайности. В этом случае нет нужды останавливать внимание на особой роли изоморфных замещений, а достаточно принять возможность иных форм безминерального существования - растворов, соединений включения, квазигазообразного состояния и т.д. Будущие исследования безусловно прольют свет на этот важный вопрос геохимии.

ИЗОТОПЫ В ПРИРОДНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЯХ

Выше были разобраны геохимические особенности элементов в целом, не касаясь их изотопов. В последние годы, для целого ряда областей знаний, в том числе и для геологии, стали известны практические возможности изотопов. В связи с этим представляется необходимым, хотя бы кратко, изложить результаты, достигнутые в изучении изотопного состава природных геологических образований, чтобы в дальнейшем наметить пути использования в практике поисковых работ. Изложение ведется в соответствии с данными К. Ранкама (13) и А. И. Бродского (42).

В приложениях I и 2 приведены стабильные и долго живущие радиоактивные природные изотопы и изобары элементов.

Всего приведено 286 изотопов, часть из которых создает системы изобаров.

Анализируя приведенные данные, можно отметить, что все элементы до $Z = 83$ (висмут) имеют по меньшей мере по одному стабильному ядру, за исключением технеция и прометия. Напомним, что элементы, начиная с $Z = 84$ (полоний) и далее до $Z = 92$ (уран), по существу не обладают стабильными ядрами, если не принимать во внимание относительно долгоживущие радиоактивные природные изотопы тория (один изотоп) и урана (три изотопа).

Упомянутые 83 элемента в сумме обладают 282 изотопами; по числу принадлежащих им изотопов элементы распределяются следующим образом:

- а) два элемента (технеций и прометий) не имеют стабильных изотопов;
- б) двадцать один элемент (бериллий, фтор, натрий, алюминий, фосфор, скандий, марганец, кобальт, мышьяк, иттрий, ниобий, родий, иод, цезий, празеодим, тербий, гольмий, тулий, тантал, золото, висмут) - имеют по одному стабильному изотопу;
- в) двадцать один элемент (водород, гелий, литий, бор, углерод, азот, хлор, ванадий, медь, галлий, бром, рубидий, серебро, индий, сурьма, лантан, европий, лютеций, рений, иридий, таллий) имеют по два стабильных и, в том числе, долго живущих радиоактивных, изотопа (рубидий 87, индий 115, лантан 138, лютеций 176, рений 187);
- г) шесть элементов (кислород, неон, магний, кремний, аргон, калий) имеют по три стабильных и, в том числе, долго живущих радиоактивных, изотопа (калий 40);
- д) шесть элементов (сера, хром, железо, стронций, церий, свинец) имеют по четыре стабильных изотопа;
- е) шесть элементов (титан, никель, цинк, германий, цирконий, вольфрам) имеют по пять стабильных изотопов;

Z - Здесь и далее Z - номер элемента в таблице Д. И. Менделеева

ж) семь элементов (кальций, селен, криптон, палладий, эрбий, гафний, платина) имеют по шесть стабильных изотопов;

з) десять элементов (молибден, рутений, барий, неодим, самарий, гадолиний, диспрозий, иттербий, осмий, ртуть) имеют по семь стабильных и, в том числе, долгоживущих радиоактивных, изотопов (самарий 47);

и) два элемента (кадмий, теллур) имеют по восемь стабильных изотопов;

к) один элемент (ксенон) и один элемент (олово) имеют соответственно девять и десять стабильных изотопов.

Характерно, что свыше 80% массы земной коры и метеоритов состоит из ядер O^{16} , Mg^{24} , Si^{28} , Ca^{40} , Fe^{56} , легких и средних элементов, имеющих равные, притом четные количества протонов и нейтронов, со строением ядра по формуле $(2p + 2n_0)$. Сюда же относится ядро гелия. Все это указывает на особую устойчивость подобных ядерных образований. Однако обращаясь к тяжелым ядрам можно установить, что более устойчивыми оказываются те, в которых преобладают нейтроны над протонами. Было подмечено, что ядра "четно-четного" типа с числом протонов равным 2, 8, 10, 14, 20, 28, 40, 50, 58, 82 и с числом нейтронов равным 2, 8, 10, 14, 20, 28, 40, 50, 60, 70, 82, 126 являются особенно устойчивыми и распространенными (ядра с "магическими числами"). В целом же 78% стабильных ядер принадлежит элементам с четными табличными номерами (с четным числом протонов).

По опыту аналитической химии средние атомные веса элементов, определяемые из различных образований разными лицами и способами, сохраняют постоянство, несмотря на наличие изотопов; результаты редко расходятся на величины превосходящие неизбежные ошибки измерений. Это указывает, что в природе преобладают процессы, приводящие к сохранению соотношений изотопов. Тем не менее в результате специфических явлений разделение изотопов в природе все же происходит. Это обстоятельство может быть использовано в тех или иных геологических целях особенно при применении современных чувствительных способов исследования, в частности масс-спектрографического метода, точность которого достигает 10^{-3} - $10^{-4}\%$ и, по крайней мере, на порядок превышает точность обычных химических приемов определения атомных весов.

Нарушение соотношений изотопов в природе вызывается двумя основными причинами: во первых, радиоактивным распадом и, во-вторых, интенсивным направленным круговоротом или односторонней миграцией

§ I. Нарушения изотопного состава в результате радиоактивных распадов

Хорошо известен ряд примеров нарушения изотопного состава в результате естественно текущих радиоактивных процессов. Сюда относится накопление Pb^{206} и Pb^{207} в урановых, а Pb^{208} в ториевых минералах; тяжелого изотопа Az^{40} в калиевых минералах, образующегося из калия в результате захвата

Основные характеристики современных методов определения абсолютного
в о з р а с т а

Таблица 20

| №№ п/п | Наименование метода | Используемое физическое явление | Определяемые величины | Области при- менения | Специальные ус- ловия примене- ния |
|-----------|------------------------|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | Свинцовый | <p>Естественный радиоактивный распад рядов урана и тория по уравнениям</p> ${}_{92}^{238}\text{U} - (8\alpha + 6\beta) \rightarrow {}_{82}^{206}\text{Pb}$ <p>$T = 4,5 \cdot 10^9$ лет</p> ${}_{92}^{235}\text{U} - (7\alpha + 4\beta) \rightarrow {}_{82}^{207}\text{Pb}$ <p>$T = 0,7 \cdot 10^9$ лет</p> ${}_{90}^{232}\text{Th} - (6\alpha + 4\beta) \rightarrow {}_{82}^{208}\text{Pb}$ <p>$T = 14 \cdot 10^9$ лет</p> <p>и связанные с этим накопления изотопов свинца.</p> | <p>а) Количества U и Th и изотопов свинца, дающие возможность определить отношения $\text{Pb}^{206}/\text{U}^{238}$; $\text{Pb}^{207}/\text{U}^{235}$; $\text{Pb}^{208}/\text{Th}^{232}$ являющиеся показателями возраста.</p> <p>б) Отношения со- держаний изотопов свинца $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{206}$ $\text{Pb}^{208}/\text{Pb}^{206}$; $\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{204}$ и т.п. также яв- ляющиеся показа- телями возраста.</p> | <p>Весь диапазон возраста твер- дой земной ко- ры (миллиарды лет)</p> | <p>Рекомендуется использовать аксессуары ми- нералы, обла- дающие плотной упаковкой (цир- коны, алланиты, апатиты, сфены и т.п.)</p> |
| 2 | Гелиевый | <p>Естественный радиоактивный распад рядов урана-тория по вышеприведенным реакциям и связанное с этим накопление гелия (за счет альфа-частиц).</p> | <p>Количества U, Th и He, дающие воз- можность определе- ния гелиевого по- казателя - отноше- ния гелия к исход- ным продуктам оп- ределяющим воз- раст.</p> | <p>В связи с обычными утечками гелия за счет подъема вну- треннего дав- ления, реко- мендуется оп- ределять воз- раст не выше 300 мил. лет.</p> | <p>Лучшими для оп- ределения явля- ются минералы с плотной упаков- кой (ферромагне- вые, магнетиты, цирконы, апатиты) Полешпаты дают утечки до 90%.</p> |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---------------------|---|--|---|---|
| 3 | Калий-аргоновый | <p>Естественные радиоактивные превращения калия по схеме К - захвата</p> $K_{19}^{40} + \beta \rightarrow Ar_{18}^{40}$ <p>$T = 1,33 \cdot 10^9$ лет с накоплением радиогенного изотопа аргона.</p> | <p>Количества K_{19}^{40} и Ar_{18}^{40} и отношение Ar_{18}^{40}/K_{19}^{40} являющееся показателем возраста</p> | <p>Предпочтительнее большие возрасты (свыше сотен миллионов лет)</p> | <p>Богатые калием минералы</p> |
| 4 | Калий-кальциевый | <p>Естественный радиоактивный распад калия в кальций по схеме β - распада</p> $K_{19}^{40} - \beta \rightarrow Ca_{20}^{40}$ <p>$T = 1,33 \cdot 10^9$ лет с накоплением радиогенного изотопа кальция.</p> | <p>Количества K_{19}^{40} и Ca_{20}^{40} и отношения Ca_{20}^{40}/K_{19}^{40} являющееся показателем возраста</p> | <p>Особенно для больших возрастов</p> | <p>Лепидолиты и некоторые мусковиты</p> |
| 5 | Рубидие-стронциевый | <p>Естественный радиоактивный распад рубидия по схеме</p> $Rb_{37}^{87} - \beta \rightarrow Sr_{38}^{87}$ <p>$T = 61,5 \cdot 10^9$ лет с накоплением радиогенного изотопа стронция</p> | <p>Количества Rb_{37}^{87} и Sr_{38}^{87} и их отношение являющееся показателем возраста</p> | <p>Рекомендуется для исследования особенно древних толщ во всяком случае не моложе 50 млн. лет.</p> | <p>Рекомендуемые минералы для исследования левидолиты, микроклины, поллуциты, флогопиты, мусковиты.</p> |
| 6 | Радиоуглеродный | <p>а) Вынужденное возникновение в верхних слоях атмосферы радиоуглерода из азота, под влиянием бомбардировки нейтронами космического излучения по реакции</p> $N_7^{14} + n_0^1 \rightarrow C_6^{14} + p_1^1$ <p>б) Естественный распад радиоуглерода по бета-схеме</p> $C_6^{14} - \beta \rightarrow N_7^{14}$ <p>$T = \sim 5500$ лет</p> | <p>Количество радиоуглерода C_6^{14}, оставшееся в углерод-содержащих образованиях (органических) после отключения (захоронения) из круговорота углерода в природе.</p> | <p>Пригоден для датирования геологических (археологических) событий в пределах 1000-30000 лет и возможно до 100000 лет.</p> | <p>Рекомендуется применять на углерод-содержащих органических остатках ненарушенного после консервации, залегающих.</p> |

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|------------|--|--|---|-------------------------------------|
| 7 | Ксеноновый | Естественное деление урановых ядер, с образованием в осколках ряда элементов, в том числе ксенона, накапливающегося в уран-содержащих образованиях. | Количество урана и ксенона и их отношение служащее показателем возраста. | Метод находится в стадии изучения и испытания. По-видимому, будет пригоден для датирования древнейших толщ. | Урановые и уран-содержащие минералы |
| 8 | Тритиевый | Вынужденное образование тяжелого изотопа водорода - трития в верхних слоях атмосферы из азота, под влиянием его бомбардировки нейтронами и последующий его распад. | Количество присутствующего трития. | Рекомендуется для датирования проблем смешивания поверхностных и глубинных вод в океанах и т.п. в пределах до 30 лет. | |

ядром K^{40} электрона из K - уровня; изотопа Sr^{87} в минералах содержащих рубидий; тяжелого изотопа Ne^4 в урановых и ториевых рудах; тяжелых изотопов Ne^{22} и Ne^{21} в некоторых уран и торий содержащих минералах, возникающих в них в результате реакций вызванной радиоактивности при взаимодействии тяжелого изотопа O^{18} и фтора с альфа-частицами, выбрасываемыми ураном и торием и т.п. Все эти процессы приводят к весьма резким отклонениям от нормальных изотопных соотношений и проявляются одинаковым образом у элементов с разными z.

Указанные обстоятельства в последнее время широко используются при определениях геологического возраста в абсолютном летоисчислении. Известно несколько различных способов подобных определений, применяемых в определенных условиях с разными целями и дающих различные точности.

В настоящем разделе не имеется в виду подробное изложение теоретических обоснований использования приемов определения абсолютного возраста геологических образований, поскольку все эти вопросы освещены в специальных трудах. Ниже приводятся лишь самые общие сведения, иллюстрирующие затронутую тему.

В практике геологических исследований применяются следующие методы определения абсолютного возраста: 1) свинцовый, 2) гелиевый, 3) калий-аргоновый, 4) калий-кальциевый, 5) рубидие-стронциевый, 6) радиоуглеродный, 7) ксеноновый, 8) тритиевый. Их основные характеристики приведены в табл.20.

Нет необходимости подчеркивать, что возможность использования того или иного геологического объекта для целей абсолютного датирования возраста определяется, в первую очередь, сохранностью объекта, его свежестью, ненарушенностью кристаллической решетки, отсутствием в нем примесей определяемых изотопов нерадиогенного происхождения (имеет особое значение для рубидие-стронциевого метода) и т.п. В противном случае неизбежны противоречия и даже грубые ошибки.

§ 2. Нарушения изотопного состава в результате природного разделения

Нарушения изотопного состава, связанные с природным разделением изотопов в результате направленного круговорота и односторонней миграции резко отличаются от описанных. Эти нарушения, как правило, невелики и в силу природы физико-химических процессов, приводящих к разделению изотопов (для этих процессов важно отношение масс, а не их разность), они касаются, в основном, элементов малых и средних масс. Полагают, что эти процессы будут приводить к заметному разделению для элементов с массами до 80-90 (до стронция), хотя для специфических условий возможен и более широкий охват.

Согласно К.Ранкама (13), заключения которого сделаны на основе данных многочисленных исследователей, разделение изотопов в природе, во-первых,

должно идти несколькими физическими и химическим путями, и во-вторых, среди этих путей вряд ли есть такие, которые нельзя предвидеть теоретически или осуществить в лаборатории. Конкретно предполагается, что природными путями разделения изотопов могут явиться различные химические и биохимические реакции, диффузия, термодиффузия, фракционное испарение и перегонка, миграция ионов в наложенных электрических полях, обменная сорбция, фотосинтез.

Краткие характеристики физико-химических сущностей этих процессов излагаются по А.И.Бродскому (42).

Х и м и ч е с к и е р е а к ц и и разделения изотопов, в том числе и такие, в которых только различия в массах на основании классических представлений как будто бы не способны повести к химическому разделению, все же возможны к осуществлению. Эту возможность вскрывают выявленные в последние годы с помощью квантовой механики взаимозависимости между различиями в массах изотопов и особенностями их поведения при чисто химических взаимодействиях веществ.

Конкретно было установлено, что, вопреки представлениям классической физики, при абсолютном нуле температуры движение молекул полностью не прекращается, а сохраняется в виде гармонических колебаний атомов, слагающих молекулы. Эта так называемая нулевая энергия молекулы E_0 выражается, например в простейшем случае двух-атомной молекулы, формулой при массах атомов m_1 и m_2 уравнением:

$$E_0 = 1/2 h \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\rho}{\mu}} \quad (1),$$

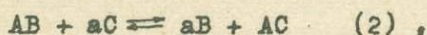
где h — универсальная постоянная Планка = $6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг.сек.
 ρ — коэффициент характеризующий силу связи атомов в молекуле

$$\mu - \text{приведенная масса молекулы} = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}.$$

Обратим внимание, что значение E_0 обратно пропорционально $\sqrt{\mu}$; следовательно, молекулы, построенные из легких изотопов будут обладать большей нулевой энергией, чем тяжелые молекулы.

Далее, квантовая механика указывает, что нулевая энергия E_0 входит как существенный аргумент в выражения термодинамических функций, определяющих основные физико-химические свойства тел и условия протекания подобных реакций. В частности, величиной E_0 прямо определяются скорости химических реакций и константы равновесия; она так же влияет на летучесть, диффузию и пр.

Это обстоятельство заставляет предполагать, что в реакции:



где участвует первоначально два сорта молекул, содержащих тяжелый (A) и легкий (a) изотопы (например H_2O^{18} и CO_2^{16}), должно возникнуть четыре сорта их,

поскольку атомы А и а по существу различные "химически" вещества. Иными словами, константа равновесия К подобной реакции должна отличаться от 1, т.е

$$K = \frac{[AC][aB]}{[aC][AB]} = \frac{[AC]}{[aC]} : \frac{[AB]}{[aB]} \neq 1 \quad (3),$$

Если $K > 1$, реакция сдвигается вправо, и содержание тяжелого изотопа в продуктах реакции повышается, и - наоборот.

В соответствии с изложенным, был предсказан, затем осуществлен в различных, иногда промышленных масштабах и объяснен ряд химических реакций, приводящих к разделению изотопов.

Расчеты констант равновесия для различных температур в обменных реакциях для изотопов H, Li, B, C, N, O, S, Cl, Br и I показали, что эти величины с повышением температуры, как правило, падают, приближаясь к 1, а в некоторых случаях становятся и меньше 1. Одновременно с увеличением массовых чисел константы равновесия становятся менее благоприятными для разделения, хотя хлор и сера представляют резкие исключения. В целом, для массовых чисел свыше 40 химический обмен, по-видимому, не играет никакой роли из-за уменьшения относительной разницы в массах соответствующих изотопов.

В табл.2I приведены наиболее известные реакции химического разделения изотопов, имеющие значение для природных явлений (особенно реакции 1,3,5 и 6) и их константы равновесия.

Таблица 2I

| № пп | Реакция | | | | Получаемый изотоп | Константа равновесия для t = 25°C | | | |
|------|---------------------------|---|-----------------------------------|----------------------|---------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------|---------|
| 1 | HD | + | H_2O | \rightleftharpoons | HDO | + | H_2 | D | 3,70 |
| | /газ/ | | /газ/ | | /газ/ | | /газ/ | C^{13} | 1,03 |
| 2 | HC^{12}N | + | C^{13}N | \rightleftharpoons | HC^{13}N | + | C^{12}N | C^{13} | > 1,014 |
| | /газ/ | | /раствор/ | | /газ/ | | /раствор/ | N^{15} | 1,035 |
| 3 | C^{13}O_2 | + | $(\text{HC}^{12}\text{O}_3)^{-1}$ | \rightleftharpoons | C^{12}O_2 | + | $(\text{HC}^{13}\text{O}_3)^{-1}$ | O^{18} | 1,038 |
| | /газ/ | | /раствор/ | | /газ/ | | /раствор/ | S^{34} | 1,019 |
| 4 | N^{15}H_3 | + | $(\text{N}^{14}\text{H}_4)^{+1}$ | \rightleftharpoons | N^{14}H_3 | + | $(\text{N}^{15}\text{H}_4)^{+1}$ | | |
| | /газ/ | | /раствор/ | | /газ/ | | /раствор/ | | |
| 5 | $1/2 \text{CO}_2^{16}$ | + | H_2O^{18} | \rightleftharpoons | $1/2 \text{CO}_2^{18}$ | + | H_2O^{16} | | |
| | /газ/ | | /жидкость/ | | /газ/ | | /жидкость/ | | |
| 6 | S^{34}O_2 | + | $(\text{HS}^{32}\text{O}_3)^{-1}$ | \rightleftharpoons | S^{32}O_2 | + | $(\text{HS}^{34}\text{O}_3)^{-1}$ | | |
| | /газ/ | | /раствор/ | | /газ/ | | /раствор/ | | |

В природе трудно ожидать, что для большинства даже легких атомов изотопный обмен может повести к резкому их разделению (кроме протия и дейтерия). Но если один из продуктов реакции будет тем или иным путем выводиться из реакционного пространства, разделение изотопов может пойти далеко. С этим мы столкнемся при рассмотрении разделения в природе изотопов кислорода.

В тесной связи с изложенными теоретическими обоснованиями находится и различная скорость протекания реакций с различными изотопами. Как правило, более легкие изотопы, благодаря своим высшим нулевым энергиям, имеют высшие химические подвижности и вступают в реакции более охотно. Однако есть и обратные примеры. Так или иначе, разница в скоростях реакций для изотопов легких элементов достигает 10%, что может привести к заметному разделению изотопов. В природе подобное явление легче всего ожидать при биохимических реакциях, на что обращено внимание В.И.Вернадским еще в 1926 г.

Д и ф ф у з и о н н о е р а з д е л е н и е и з о т о п о в подчиняется закону газовой диффузии сквозь пористые перегородки, открытому Грэмом в 1829 году. Согласно этому закону, скорость диффузии смеси различных газов из области высокого в область низкого давления неодинаковая для разных компонентов смеси, и зависит от их молекулярных весов. Скорости диффундирующих газов обратно пропорциональны корням квадратным из молекулярных весов. Применяя закон Грэма к газовым смесям изотопов одного и того же элемента можно заключить, что скорости диффузии при уравнивании концентраций будут относиться как корень квадратный из обратных масс (поскольку коэффициенты пропорциональности одни и те же), т.е.:

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \quad (4),$$

В природе заметное диффузионное разделение изотопов, правда, для более легких атомов, следует прежде всего ожидать при явлениях метасоматоза, образовании первичных ореолов и других подобных им процессах, при которых будут наблюдаться перемещения масс элементов при помощи диффузии и инфильтрации сквозь поры горных пород.

Т е р м о д и ф ф у з и о н н о е р а з д е л е н и е изотопов основано на открытой еще в прошлом веке внутренней диффузии вещества под воздействием разности температур (принцип Соре). Термодиффузия — специфическое явление, возникающее в температурном поле и не предусматриваемое классической кинетической теорией. Ныне, на принципе термодиффузии основан один из эффективных и простых технических способов разделения изотопов. Теория термодиффузии сложна и выходит за рамки классических представлений, а также не всегда дает возможность предугадать результаты. Основные выводы ее заключаются в том, что разделение изотопов зависит от разности температур в диффузионном пространстве, от разности масс диффундирующих молекул (но не от их отношения) и от свойств силовых полей молекул. Наиболее просто и легко термодиффузия возникает в изотопных газовых смесях инертных газов, однако она проявляется и в жидких растворах (например, изотопов цинковых

и урановых солей), а также в твердых телах (например, в растворах изотопов меди в сульфиде серебра). Как правило, особенно в газовых смесях, легкие изотопы концентрируются в "горячей" области. Очень важным обстоятельством является зависимость термодиффузии от разности масс. Это обуславливает ее влияние на разделение изотопов тяжелых элементов с малыми относительными различиями в массах.

В природе явления термодиффузионного разделения изотопов внутри самих горных пород безусловно имеют место при их контактном термальном метаморфизме, а также в вулканических областях.

Фракционные испарение и перегонка для разделения изотопов основаны на том принципе, что давление пара над смесью тяжелого изотопного соединения ниже, чем для легкого. Последнее явствует из меньших значений нулевой энергии тяжелых молекул. Поэтому остаток от испарения обогащается тяжелым изотопом. По мере увеличения массовых чисел рассматриваемый эффект исчезает. В практике эффект разделения изотопов указанным образом заметен лишь для водорода и кислорода (в воде) и жидкого неона.

Явления подобного рода безусловно сказываются на изотопном составе природных вод и возможно могут оказать влияние на изотопные составы легких элементов в образованиях пнеуматолитового цикла.

Миграция ионов в наложенных электрических полях влияет на разделение изотопов благодаря различию в скоростях перемещений легких и тяжелых изотоп-ионов, так как подвижность легких ионов выше подвижности тяжелых ионов. Использование подобного явления в технике с применением подогнанных по скорости противотоков электролита дало возможность достигнуть разделения изотопов калия, хлора и некоторых других элементов. К этим же явлениям относится и разделение изотопов обычным электролизом, использующее повышенную электродную активность легких изотопов.

В природе подобное разделение можно, вероятно, встретить в районах существования естественных электрических полей, вблизи окисляющихся сульфидных месторождений или графитоносных пород.

Обменная сорбция может повести к известному разделению изотопов в связи с тем, что химическая подвижность легких и тяжелых изотопов в большинстве случаев различна. Явления, которые могут иметь место и в естественных условиях — это установленные лабораторным путем изменения в отношениях $\text{Li}^7 / \text{Li}^6$ и $\text{K}^{39} / \text{K}^{41}$ в результате катионного обмена между хлоридными солями лития и калия и натровым цеолитом. В первом случае натрий цеолита предпочтительнее замещается легким изотопом Li^6 , во втором — тяжелым K^{41} . Процессы подобного рода, очевидно, распространяются и на явления обменного равновесия между жидкой и твердой фазами в почвах и глинах.

Фотосинтез, как средство разделения изотопов, имеет в своей основе две предпосылки: во-первых, различие в сверхтонкой спектральной структуре излучения у различных изотопов и, во-вторых, способность атомов и молекул

кул поглощать именно те линии спектра, которые они, будучи излучателями, испускают. В лабораторных условиях, облучая смеси паров и газов специально подобранными монохроматическими источниками, достигали преимущественного фотохимического реагирования таких изотопов, спектральные линии излучения которых находились в спектре облучателя. Вероятно, при природных биохимических реакциях фотосинтеза известное преимущественное связывание определенных изотопов (а с ним и разделение их) сможет иметь место, если учесть неизбежные особенности солнечного света, являющиеся главнейшим возбудителем на земле фотохимических реакций.

В заключение настоящего раздела подчеркнем, что вопросы природного разделения изотопов еще во многом не ясны, но, тем не менее, факты естественного разделения изотопов установлены, и количество их все время увеличивается. При этом некоторые факты так тесно связаны с определенными геологическими процессами, что возникает вполне обоснованное стремление использовать их в арсенале средств практической геологии, тем более, что современная техника в виде масс-спектрометров предоставляет исследователю мощное оружие для изотопного анализа. В соответствии с чисто практическими целями выше выборочно рассмотрены лишь те известные процессы разделения изотопов, которые, по общему мнению, имеют заметную вероятность к осуществлению в природных условиях.

Используя в основном данные К. Ранкама (13), приведем известные сведения о поведении в природе изотопов элементов. Заметим, что подавляющее число элементов, даже такие, которые хорошо исследованы в лабораторных условиях, изучены пока очень недостаточно и сведения о них ограничиваются лишь данными об изотопном составе. Поэтому нижеприведенные сведения носят выборочный характер.

В о д о р о д. Распространенность стабильных изотопов водорода принимается $H^1 = 99,9844\%$ и $D^2 = 0,0156\%$, что дает для их отношения величину — 6409. Радиоактивный изотоп — тритий образуется в верхних слоях атмосферы под влиянием взаимодействия азота с нейтронами космического излучения и имеет ничтожное распространение. Распадается по бета-схеме T^3 переходит в стабильный изотоп гелия He^3 .

По образному выражению Эддингтона, водород на звездах и солнце является горючим, а гелий шлаком. Одним из циклов прямого преобразования водорода в гелий с выбрасыванием массы энергии, поддерживающей излучение, является протонный, происходящий, как полагают, в центре тусклых звезд при температурах около 20 млн. градусов. Согласно этому циклу четыре протона объединяются в тяжелый изотоп гелия, проходя последовательно стадии дейтерия и легкого изотопа гелия, выбрасывая два позитрона.

Так как различия в массах протия и дейтерия велики, то их поведение в земных органических и неорганических реакциях, а также и скорости этих реакций значительно разнятся друг от друга. Это неизбежно должно вести к разделению изотопов.

Естественно, что наибольшее количество измерений проведено для гидросферы, однако даже в этом простейшем случае необходимо учитывать сложность интерпретации, проистекающую из многообразия строения молекул воды, с учетом изотопов кислорода равных 18 разновидностей.

Физические свойства обычной (H_2O) и тяжелой (D_2O) воды различны. Так плотности H_2O и D_2O с таким же отношением O^{16}/O^{18} , как и в атмосферном кислороде, при $t = 25^\circ C$ соответственно равны $0,99998 \text{ г/см}^3$ и $1,0775 \text{ г/см}^3$, температуры плавления и кипения для H_2O , равные 0° и $100^\circ C$, для D_2O равны $3,79^\circ$ и $101,4^\circ C$. Эти обстоятельства также приводят к разделению изотопов. В соответствии с этим, дождевые и снеговые воды, образовавшиеся в результате конденсации паров, обогащены H_2 и доля участия D_2 ниже стандарта. Она определяется цифрами $0,0133\% - 0,0154\%$ (среднее из 51 определения $0,0145\%$). В то же время, воды морей и океанов имеют несколько повышенные содержания дейтерия, особенно поверхностные экваториальные воды, определяемые цифрами $0,0149\% - 0,0156\%$ (среднее из 38 определений $0,0154\%$). Интересно отметить, что горячие подземные воды литосферы, гейзеры, конденсаты фумаролл имеют пониженные содержания дейтерия, вследствие разделения при испарении, выражающиеся цифрами $0,0079\% - 0,0149\%$ (среднее из 10 определений $0,0125\%$). В то же время вода из буровых скважин нефтяных месторождений по содержанию D_2 приближается к морским водам.

По распределению изотопов водорода в каменном материале литосферы имеется мало данных. По одному из анализов обсидиана пермского возраста можно судить, что отношение H_2/D_2 в нем иное, чем в поверхностных водах.

Содержание дейтерия в водороде атмосферы на 25% выше, чем в стандартной воде. Вероятно, это связано с утечкой протия в пределы космоса.

По-видимому, организмы способны разделять изотопы водорода, в связи с неблагоприятным влиянием тяжелой воды на развитие жизненных процессов. Так, установлено, что в водороде из органического вещества, развивавшегося в морской воде с содержанием $0,0155\% D_2$, содержание D_2 оказалось $0,0141\%$, а водород, выделяющийся при гниении органических веществ, содержал дейтерия в 37 раз меньше, чем пары нормальной воды.

Г е л и й. Распространенность двух стабильных изотопов гелия, выделенного из атмосферного воздуха, принимается: $He^4 = 99,9999\%$ и $He^3 = 1,3 \cdot 10^{-4}\%$. В природе наблюдаются большие колебания в распространении указанных изотопов, что связано с их независимым происхождением: He^4 — продукт альфа-распада большого числа радиоактивных элементов, He^3 происходит по схеме бета-распада из трития. Так, например, оказалось, что распространенность He^3 в гелии из нефтяных скважин примерно в 10 раз ниже, чем в атмосферном воздухе, а некоторые образцы радиоактивных урано-ториевых минералов вообще не содержат легкого изотопа. Установлено, что в некоторых минералах из пегматитов (в бериллах, сподуменах, некоторых минералах бора) содержания гелия anomalously высокие, что объясняется захватом его из первичных расплавов

У г л е р о д. Имеется два стабильных изотопа C^{12} и C^{13} с содержаниями углерода по анализам углекислой соли из природных известняков - $C^{12}=98,892\%$ и $C^{13}=1,108\%$. Это дает отношение распространенностей $C^{12}/C^{13}=89,25$. Кроме того, в результате реакции атмосферного азота с нейтронами образуется радиоуглерод C^{14} (и протон), который, в свою очередь, по реакции бета-распада переходит в тот же азот.

Как указывалось, основной энергетической реакцией, протекающей в космосе, считается преобразование водорода в гелий. Одна из реакций - протонный цикл - указана выше, здесь упомянем о другой, называемой углеродно-протонным циклом и происходящей в звездах более горячих чем солнце. При такой реакции гелий образуется из четырех протонов при обязательном участии в качестве катализатора, легкого изотопа углерода C^{12} с возникновением N^{13} , C^{13} , N^{14} , O^{15} , N^{15} , O^{16} радиоактивных и выбрасыванием двух позитронов и трех гамма-квантов. Предполагают, что на солнце одновременно происходят обе описанные реакции.

В природе установлены многочисленные факты разделения стабильных изотопов углерода, приводящие к колебаниям в отношениях их распространенностей до 4,5%.

В табл.22 приведены обобщенные данные по этому вопросу, почерпнутые у К.Ранкама (13) и относящиеся к литосфере.

Таблица 22

| №№ п/п | Исследованный материал | Число ана- лиз ов | Среднее отноше- ние со- держа- ний C^{12}/C^{13} | Пределы колеба- ний от- ношений содержа- ний C^{12}/C^{13} |
|---|---|----------------------------|---|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| I. Изотопный состав углерода из изверженных пород и минералов пегматитов и гидротерм | | | | |
| 1 | Изверженные породы (базальты, андезиты, кимберлит) | 12 | 91,0 | 90,61- 91,26 |
| 2 | Жильные карбонатные минералы (кальцит, доломит, родохрозит, сидерит, стронцианит) из рудных жил | 17 | 89,4 | 88,7- 90,2 |
| 3 | Алмаз из кимберлита и графит из пегматитов | 12 | 89,5 | 88,4- 90,2 |
| II. Изотопный состав углерода из осадочных пород и образований | | | | |
| 1 | Известняки различного возраста (степень метаморфизма не известна) | 65 | 88,9 | 88,1- 89,76 |
| 2 | Современные осадки карбонатов (мел, ракушники, сталагмиты) | 12 | 89,0 | 88,03- 89,80 |

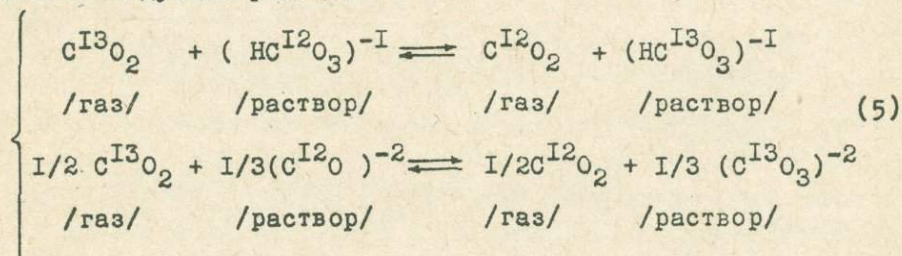
| I | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|----|------|-----------------|
| 3. Карбонатные минералы осадочного происхождения (сидерит, стронцианит) | | 4 | 88,5 | 88,1- 90,0 |
| 4. Битуминозные осадки и их производные (донный ил, кукерситы, нефтяные сланцы) | | 35 | 91,5 | 89,86- 92,70 |
| 5. Нефть и природные газы | | 21 | 92,4 | 90,89- 95,2 |
| 6. Угли, антрациты | | 22 | 91,3 | 90,53- 92,3 |

Ш. Изотопный состав углерода метаморфических пород и минералов

| | | | | |
|--|--|----|------|---------------|
| 1. Метаморфизованные известняки и мраморы и карбонатные породы метасоматического происхождения | | 38 | 88,9 | 87,9- 90,1 |
| 2. Минералы метасоматоза (доломиты, магнетиты) | | 16 | 88,8 | 88,1- 90,2 |
| 3. Углистые сланцы и графиты метаморфического происхождения (шунгит органические образования из архея, графиты из сланцев) | | 34 | 90,9 | 88,4- 92,9 |

Основные выводы по приведенной таблице следующие:

а) наименьшим отношением C^{12}/C^{13} обладают осадочные известняки, современные осадки карбонатов, осадочные карбонатные минералы. Это свидетельствует о накоплении в них тяжелого изотопа, что, как предполагается, происходит в результате следующих реакций:



Константы равновесия этих реакций: 1,014—для первой реакции и 1,0123—для второй, при $t = 25^\circ C$; так что в растворе происходит накапливание тяжелого изотопа углерода, откуда он и может быть легко переведен в вещество, впоследствии дающее известняк. Так как константы равновесия с температурой уменьшаются, то существуют предложения использовать величину отношения C^{12}/C^{13} как меру температуры, при которой происходила реакция (карбонатная термометрия).

б) поскольку метаморфизованные известняки и подобные им карбонатные

породы и минералы метасоматоза не отличаются от обычных известняков по отношению C^{12}/C^{13} , можно заключить, что метаморфизм не приводит к нарушению изотопных отношений. Однако некоторые предполагают, что влияние контактового метаморфизма сказывается, но не в "разгоне" изотопов углерода, а в привносе из интрузии углекислоты с большим отношением C^{12}/C^{13} .

в) наибольшим отношением C^{12}/C^{13} характеризуются образования, несущие органический углерод, что позволяет выявить, например, происхождение графита.

г) изверженные породы и гидротермальные и пегматитовые минералы несут углерод с промежуточным значением C^{12}/C^{13} ; в частности, карбонаты, гидротермальные, несколько разнятся по этому признаку от осадочных. По-видимому, в этом сказывается влияние повышенной температуры образования.

Данных о распределении изотопов углерода в гидросфере мало. Измеренное отношение C^{12}/C^{13} оказалось равным 89,3, т.е. близким к подобному отношению в осадочных и метаморфизованных известняках (88,9). Реакции (5) приводят к концентрации C^{13} в растворе в виде бикарбонатных и карбонатных ионов (в растворе C^{13} примерно в 10 раз больше, чем в углекислоте), что и ведет к обогащению известняков тяжелым изотопом углерода. Исследование вод из гейзеров Йеллоустонского парка и горячих источников дало среднее значение отношений C^{12}/C^{13} , равное 89,9 (22 определения), что близко к отношению в породах и минералах изверженного происхождения.

В атмосфере определения отношений содержаний C^{12}/C^{13} дали несходные цифры (пределы: 89,55-92,5), что объясняется нарушениями, вносимыми в равновесие атмосферы технической деятельностью человека (сгорание угля и нефти). Очевидно, что газ $C^{12}O_2$, участвующий в реакциях (5) поступает в гидросферу из атмосферы. В биосфере происходит накопление легкого изотопа C^{12} более интенсивно в теле самого организма (отношение C^{12}/C^{13} для раковины пелециподы = 88,7, а для тела ее - 90,1). Аналогичным образом концентрируется легкий изотоп и во многих видах растительности, что подтверждается определениями C^{12}/C^{13} в современных растениях (90,0-93,1), в торфе (90,9-92,8) и в ископаемой древесине (90,4-92,6). Сказанное выше, безусловно, связано с большей химической подвижностью легкого изотопа. Анализы ископаемых углей и нефтей указывают, что при образовании их из растительных остатков нарушений в изотопных соотношениях не происходит, хотя отмечаются колебания этих отношений при переходе от одного объекта к другому.

В целом очевидно, что весь земной углерод можно разбить на две большие группы - неорганическую и биогенную, причем для первого высшим пределом отношения содержаний C^{12}/C^{13} надлежит считать 90,2 (пределы 88,0-90,2), тогда как для второго 90,0 является низшим пределом (пределы 90,0-92,9). Карбонаты, из зоны окисления рудных месторождений, имеющие среднее значение $C^{12}/C^{13} = 89,6$ (среднее из 14 определений, при пределах колебаний 89,2 - 90,7) очевидно образуются не без участия углерода биогенного ряда.

К и с л о р о д. Имеет три стабильных изотопа, распространенности которых в атмосферном кислороде выражаются: $O^{16} = 99,759\%$, $O^{17} = 0,0374$ и $O^{18} = 0,2039\%$. Отсюда, отношения распространенностей $O^{16}/O^{18} = 489,3$ и $O^{16}/O^{17} = 2667$. На основании малой распространенности O^{17} им обычно пока пренебрегают. В природе установлены колебания отношений O^{16}/O^{18} для кислорода из различных источников до 4-5%.

Подробнее всего соотношения изотопов кислорода, подобно водороду, изучены для гидросферы. Так, установлено, что соотношение изотопов наилучшим образом сохраняется для больших рек и проточных озер. Поэтому в большинстве случаев в качестве стандарта при изучении распределения изотопов выбирается кислород этих вод. Как правило, большинство исследований природных вод основано на определении плотности этих вод; масс-спектрометрия применялась слабо. Подобное обстоятельство вносит некоторые неясности, поскольку упомянутая константа зависит и от соотношения содержаний изотопов водорода. В качестве непосредственной меры принимается разность плотностей относительно стандарта, выражаемая в гаммах ($\gamma = \frac{I}{1000}$ мг, или $\frac{I}{1000000}$ г). В пересчете на содержание O^{18} величина $3,6 \gamma$ соответствует 0,003% на моль кислорода. Выводы из приведенных у К. Ранкама (13) данных следующие: у различных атмосферных осадков разность плотностей отрицательная (минус 0,4-6,8 γ) как результат обеднения тяжелыми изотопами при испарении. Для речных вод разности плотностей колеблются в пределах от минус 2,7 γ в истоках /влияние атмосферных вод/ и до 0 или небольших положительных значений на участках сформировавшихся потоков.

Для замкнутых бассейнов озерного типа разности плотностей как правило — положительные (+12,7 γ и более), определяемые повышенным испарением, уносящим преимущественно легкие изотопы. Найдено, что удельный вес воды озера Байкал повышается с глубиной, что связывается с обогащением на глубине тяжелыми изотопами водорода и кислорода. Для морской воды установлены только положительные разности плотностей, определяемые цифрами до $\pm 5,9 \gamma$, так что морская вода оказывается самой тяжелой из всех известных вод. Этот факт обуславливается испарением на поверхности и неясными причинами на глубине, где возможно сказывается влияние ряда явлений магматического происхождения.

Для подземных вод литосферы получены следующие данные.

Разности плотностей вадозовых вод — от минус 2,0 до + 0,3 γ , минеральных источников — от минус 2,1 до + 1,3 γ , терм — от минус 2,7 до + 3,7 γ и, наконец, воды ювенильные — от минус 2,7 до + 5,2 γ . Воды, сконденсированные из паров фумарол вблизи японских вулканов, обладали разностями плотностей от минус 2,7 до + 5,4 γ , причем, максимальную плюсовую разность имели воды из фумарол с наибольшей температурой. Отсюда заключают, что истинно ювенильная вода должна иметь плюсовые разности, а нулевые и минусовые разности возникают в результате разбавления вадозовыми водами. Вода из жидких

включений в нефелиновом базальте (диоксия) имела положительную разность плотности.

Воды нефтяных и газовых месторождений, не разбавленные поверхностными водами, имеют небольшие плюсовые разности.

Исследование гидроксильной воды мусковита, талька, хлорита, серпентина, воды из докембрийских тальково-хлоритовых пород показало наличие положительной разности плотностей от 0,8 до 14,4%.

Результаты, полученные при изучении изотопного состава кислорода различных образований из верхних слоев литосферы носят предварительный характер, однако можно отметить некоторые интересные взаимоотношения.

Так, сравнительное исследование кислорода силикатных минералов из изверженных пород (авгита, микроклина, алланита, берилла, везувiana, турмалина, топаза, талька, хлорита, пирофиллита, каолинита), и осадочных, и метаморфических карбонатов (кальцита, арагонита, доломита, сидерита, магнетита, родохрозита, мрамора и известкового туфа) показало, что вода, образованная из исследованного кислорода, всюду имела положительную разность и что эта разность выше у осадочных карбонатов. Кроме того подмечено, что содержание O^{18} является максимальным в карбонатах, образованных при низких температурах, не выше $25^{\circ}C$ (в сталактитах, в известняках химического и органогенного происхождения), в то время как высокотемпературные гидротермальные кальциты и доломиты, образующиеся при $180-300^{\circ}C$, обеднены O^{18} , так же как и кальциты магматического происхождения.

В целом, для изверженных пород отношение содержаний O^{16}/O^{18} заключено в пределах от 491,8 до 495,6, что соответствует меньшему содержанию тяжелого изотопа, чем в атмосферном воздухе (489,3). При этом для основных изверженных пород пределы колебаний уже, и содержание O^{18} меньше (пределы отношений 495,3 - 495,6), чем для кислых пород, в которых должно быть отмечено повышение содержаний тяжелого изотопа (пределы отношений 491,8 - 494,9). В частности, изучение калиевого полещпата и кварца из пегматита и гранитов отчетливо подтверждает последнее положение.

При исследовании лимонитов и гидрогетитов осадочного происхождения, а также куприта из зоны окисления, было установлено, что изотопный состав кислорода в них не отличается от изотопного состава кислорода речной воды, что может свидетельствовать о генезисе подобных образований. Особенно интересные результаты были получены при исследовании осадочных кремнистых и известковых образований. Оказалось, что здесь происходит энергичное обогащение тяжелым изотопом (подобное обогащение осадочных известняков C^{13}), связанное, как полагают, разделению изотопов в результате следующих реакций:

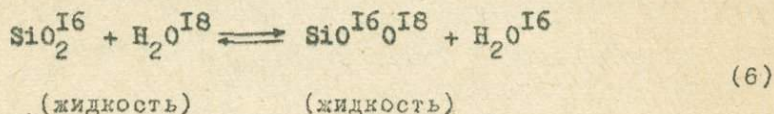


Таблица 23

| №№ п/п | Анализируемый материал | Число анализов | Ср. отношение со- держаний | Пределы колебаний |
|-----------|---|----------------|-------------------------------|-------------------|
| 1. | Природная вулканическая сера из различных частей света | 8 | 22,11 | 21,81-22,30 |
| 2. | Сульфиды, преимущественно пирит и пирротин, магматического и гидротермального генезиса | 55 | 22,14 | 21,89-22,46 |
| 3. | Сульфаты из современной морской и океанической воды | 13 | 21,81 | 21,70-21,91 |
| 4. | Сульфаты, преимущественно гипс и ангидрит из разных осадочных пород различного возраста | 17 | 21,93 | 21,60-22,14 |
| 5. | Сульфаты из вод газоносных районов | 5 | 21,70 | 21,59-21,79 |
| 6. | Биогенная самородная сера | 3 | 22,52 | 22,29-22,71 |
| 7. | Сероводород из вод современных газоносных районов | 7 | 22,42 | 22,18-22,71 |
| 8. | Сера из современного органического белка | 6 | 22,29 | 22,18-22,35 |
| 9. | Сульфиды, преимущественно пирит и марказит, из осадочных пород не старше 360 млн. лет | 13 | 22,57 | 22,30-23,05 |

тельность организмов. Природная вулканическая сера и сера магматогенных сульфидов отчетливо занимают промежуточное положение. Тем не менее, распознавание сульфидов разного генезиса, по-видимому, возможно. В частности, специальные исследования изотопного состояния серы в пиритах разного генезиса показали, что генезис безусловно накладывает свой отпечаток на изотопный состав. Так, для пирита из месторождения Франклин-Фернес была получена необычно низкая величина отношения S^{32}/S^{34} , равная 21,60, что, однако, не идет в разрез с представлениями о первоначально химическом осадочном происхождении рудного материала этого месторождения.

Однако имеющиеся материалы далеко не полные.

С в и е ц. Имеется четыре стабильных изотопа, из которых Pb^{204} является первоначальным свинцом, а остальные три Pb^{206} , Pb^{207} , Pb^{208} — радиогенного происхождения. В связи с происходящими и ныне естественно-радиоактивными процессами распада урана и тория, непрерывно поставляющими новые порции радиогенного свинца, а также вследствие миграции свинца, изотопный состав обыкновенного свинца из свинцовых месторождений весьма переменчив. В связи с этим, переменчивы и парциальные содержания различных изотопов, определяемые в пределах: Pb^{204} — (1,31-1,55%), Pb^{206} — (22,51-26,79%), Pb^{207} — (20,55-22,60%) Pb^{208} — (51,35-53,34%).

В современном разделении изотопов свинца главную роль играют радиогенные процессы.

Остальные элементы периодической таблицы, обладающие больше чем одним изотопом, не рассматриваются с точки зрения природного поведения их изотопов по причине недостаточного количества накопленных экспериментальных данных. В то же время значительная часть этих элементов и, особенно, легкие (литий, бор, магний, кремний, хлор, калий, кальций), заслуживают специального изучения, обещающего, безусловно, вскрытия новых возможностей в практическом изучении геологических образований по изотопному составу образующих их элементов. В этой связи заметим, что в отношении некоторых из перечисленных элементов (лития, бора, кремния, калия, кальция) уже достигнуты некоторые положительные результаты, правда, в известной своей части (кремний) недостаточно ясны.

Существование в природе изотопов, иногда с широким захватом диапазона масс, приводит к существованию изобаров, т.е. элементов, имеющих разные табличные номера Z , но одинаковые массовые числа A . В пределах перечня элементов вплоть до висмута насчитывается 67 систем изобаров, в том числе 59 двойных и 8 тройных, включающих в себя 162 стабильных или долгоживущих радиоактивных представителя. Систем с числом изобаров выше чем три не известно.

До последнего времени попыток использовать существование изобаров в геологических целях не делалось. Однако к этому имеются все основания. Действительно, по закону Грэма, скорости диффузии V газов в их смеси через пористые перегородки равняются:

$$V = \frac{K}{\sqrt{m}} \quad ; \quad (12)$$

Здесь m — масса частиц газа;

K — коэффициент пропорциональности, зависящий от свойств среды, в которой происходит диффузия, и диффундирующего газа.

Нет особых препятствий к распространению уравнения (12) на явления диффузии молекул, атомов, ионов в сильно разбавленных водных растворах, пропитывающих пористые минеральные среды (породы), в предположении отсутствия химических взаимодействий диффундирующих частиц друг с другом, с водой, с минеральным веществом пористой среды. Тогда при прочих равных условиях очевидно, что коэффициент пропорциональности " K " в уравнении (12) должен являться обратной функцией того сопротивления, которое будет оказываться средой (водой) движению в ней диффундирующих частиц. Для нейтральных частиц (атомов, молекул) сопротивление будет пропорционально площади наибольшего поперечного сечения частицы, а для заряженных (ионов) — гидратационной оболочке из поляризованных водных молекул, определяемой напряженностью электрического поля на их поверхности. Следовательно, для скоростей диффузии можно написать выражение в неявной форме:

$$V = \frac{K}{f(r_i, r_a, e) \sqrt{m}} \quad , \quad (13)$$

где K - постоянный коэффициент, зависящий от свойств среды;

m - масса диффундирующей частицы;

r_i, r_a - радиусы диффундирующих частиц атомный, ионный.

e - заряд иона;

f - функция r_a, r_i, e , определяющая коэффициент сопротивления.

Очевидно, что для изовалентных изотопов скорости диффузии будут определяться отношениями корней квадратных из масс, а для изовалентных изобаров - прямыми отношениями квадратов атомных или ионных радиусов.

При рассмотрении основных вопросов формирования первичных ореолов рассеяния рудных месторождений приведенные соотношения будут рассмотрены подробнее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение кратко остановимся на выводах, следующих из изложенных материалов:

1. Повсеместное распространение элементов, выражающееся в одновременном присутствии всех их в представительной пробе любого геологического образования, является основным геохимическим законом (закон Кларка-Вернадского). Таблицы кларков отображают существующие взаимоотношения содержаний различных элементов во всех четырех основных поверхностных геосферах.

2. Разные элементы содержатся в геосферах в самых различных количествах - от десятков процентов до миллиардных и меньших долей процента, причем ограниченные числа элементов являются ведущими, тогда как подавляющее большинство их присутствует в виде незначительных примесей.

В табл. 24 приведены главные и первостепенные элементы различных геосфер и их суммарные кларки.

Таблица 24

| № геосферы | Геосферы | Главные элементы | | Суммарные кларки весов % | Первостепенные элементы и их кларк |
|------------|------------|------------------|---|--------------------------|--|
| | | число элементов | Наименование элементов | | |
| 1 | Литосфера | 13 | O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, C, Mn, P | Практически 100,0 | Первые 8 элементов, сумма табличных кларков 99,64% |
| 2 | Гидросфера | 5 | O, H, Cl, Na, Mg | 99,78 | Первые два элемента суммарный кларк 96,69% |
| 3 | Атмосфера | 3 | N, O, Ar | 99,80 | Первые два элемента, суммарный кларк 98,52% |
| 4 | Биосфера | II | C, O, N, H, Ca, S, P, Na, K, Cl, Mg | 99,96 | Первые семь элементов, суммарный кларк 98,21%. |

Остальные элементы (79 в литосфере, 87 в гидросфере, 89 в атмосфере и 81 в биосфере), и в том числе большинство промышленно важных металлов-присутствуют только в ничтожных содержаниях или в следах.

3. Важнейшими видами существования элементов в литосфере являются качественно различные-минеральный и безминеральный и количественно различные-рассеянный и концентрированный.

4. Под минеральным будем понимать существование в виде собственных минералов. Подобное существование в литосфере, как главное или практически исключительное, свойственно всего 14 элементам (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, C, P, S, Zr).

В то же время незначительная часть масс перечисленных элементов присутствует в литосфере и в безминеральном виде.

5. Безминеральным видом существования будем называть такой, когда элементы не создают собственных минералов, а входят в виде тех или иных примесей в минералы чуждого им состава. Безминеральное существование полностью или в подавляющей своей части в литосфере ведут 64 элемента. Короткоживущие радиоактивные элементы, инертные газы, редкие рассеянные элементы, рассеянные галоиды, некоторые редкие щелочные металлы и т.п. — можно считать типичными представителями рассматриваемой группы.

Рудообразующие элементы создают собственные минералы лишь в специфических условиях пегматито-пнеуматолитового и гидротермального процессов и в обычных горных породах присутствуют в безминеральном виде.

14 элементов, включающих в себя хром, лантан, церий, фтор, хлор и др., наряду с безминеральными формами существования, способны создавать породообразующие минералы и, таким образом, могут быть причислены к элементам с одинаковым успехом существующим в обоих видах.

6. Для безминерального вида существования элементов литосферы может быть выделено 6 основных форм: изоморфные и не изоморфные растворы в горных породах (в твердом минеральном веществе и в пленочных водах); растворы в газовых и жидких включениях в минералах; сорбированное состояние в минеральном поглощающем комплексе; растворы (истинные и коллоидные) в поверхностных и подземных водах литосферы; рассеяние в почвенном и приповерхностном атмосферном воздухе; рассеяние в растительном и животном мире.

7. Рассеянным — безразлично в минеральном или безминеральном состоянии — мы называем вид существования элементов в литосфере, характеризуемый кларковыми содержаниями элемента в представительной пробе.

8. Концентрированным — так же безразлично в минеральном или безминеральном состоянии — мы называем вид существования элементов в литосфере, характеризуемый содержаниями в представительной пробе во много раз превышающими кларковые (кларки концентраций значительно больше единицы). Типичным примером являются содержания в промышленных скоплениях (в месторождениях).

9. Ограничившись рассмотрением только промышленно важных металлических элементов, путем соответствующих расчетов легко показать, что подавляю-

щие массы этих элементов, заключенные в верхнем этаже литосферы, находятся в рассеянном, при этом преимущественно в безминеральном состоянии, и лишь ничтожные доли (от $n \cdot 10^{-4}\%$ до $n \cdot 10^{-1}\%$) сосредоточены в месторождениях в виде минералов.

10. Имея в виду, что твердый остов земной коры составляют минералы I3-I4 (по существу всего 8) элементов и учитывая изложенное в предыдущем пункте, представляется возможным говорить о существовании внутри относительно простого по элементарному составу минерального остова устойчивых полей рассеяния многочисленных, и прежде всего, рудообразующих элементов. С этой точки зрения рудные месторождения можно рассматривать как положительные аномалии в соответствующих полях рассеяния, возникающие вследствие затрат энергии внутри и на поверхности земли в результате магматических, денудационных и метаморфических процессов.

11. Исследования последних лет выявили наличие глубоких закономерных качественно-количественных связей между полями рассеяния элементов и месторождениями полезных ископаемых. Использование этих связей в практике геологоразведочных работ составляет сущность геохимических методов поисков, принадлежащих к числу весьма прогрессивных приемов изучения недр.

12. Одним из новейших направлений геохимических методов является использование в поисковых целях, в частности, для определения возраста, деталей генезиса и, в перспективе, — для выявления центров и путей миграции и т.п. — природного изотопического состава элементов.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Т а б л и ц а
СТАБИЛЬНЫХ И ДОЛГО ЖИВУЩИХ РАДИОАКТИВНЫХ ПРИРОДНЫХ ИЗОТОПОВ

Приложение I

Составлена по А.И.Бродскому (42)

| Таб. № | Э л е м е н т | | Табличное число А | Число изотопов | Массовые числа изотопов (числитель) и % содержание в смеси (знаменатель) | | |
|--------|---------------|----------|-------------------|----------------|--|----------------------|--------------------|
| | 1 | 2 | | | 3 | 4 | 5 |
| 1 | H | Водород | 1,008 | 2 | $\frac{1}{99,985}$ | $\frac{2}{0,015}$ | |
| 2 | He | Гелий | 4,003 | 2 | $\frac{3}{\sim 10^{-4}}$ | $\frac{4}{\sim 100}$ | |
| 3 | Li | Литий | 6,940 | 2 | $\frac{6}{7,52}$ | $\frac{7}{92,47}$ | |
| 4 | Be | Бериллий | 9,013 | 1 | $\frac{9}{100,0}$ | | |
| 5 | B | Б о р | 10,82 | 2 | $\frac{10}{19,0}$ | $\frac{11}{81,0}$ | |
| 6 | C | Углерод | 12,010 | 2 | $\frac{12}{98,89}$ | $\frac{13}{1,11}$ | |
| 7 | N | Азот | 14,008 | 2 | $\frac{14}{99,64}$ | $\frac{15}{0,36}$ | |
| 8 | O | Кислород | 16,000 | 3 | $\frac{16}{99,765}$ | $\frac{17}{0,036}$ | $\frac{18}{0,199}$ |
| 9 | F | Фтор | 19,000 | 1 | $\frac{19}{100,0}$ | | |
| 10 | Ne | Н е о н | 20,183 | 3 | $\frac{20}{90,92}$ | $\frac{21}{0,26}$ | $\frac{22}{8,82}$ |
| 11 | Na | Натрий | 22,997 | 1 | $\frac{23}{100,0}$ | | |
| 12 | Mg | Магний | 24,32 | 3 | $\frac{24}{78,60}$ | $\frac{25}{10,11}$ | $\frac{26}{11,29}$ |
| 13 | Al | Алюминий | 26,97 | 1 | $\frac{27}{100,0}$ | | |

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | | | | 6 | | |
|----|----|----------|--------|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 14 | Si | Кремний | 28,06 | 3 | $\frac{28}{92,27}$ | $\frac{29}{4,68}$ | $\frac{30}{3,05}$ | | | |
| 15 | P | Фосфор | 30,98 | 1 | $\frac{31}{100}$ | | | | | |
| 16 | S | Сера | 32,066 | 4 | $\frac{32}{95,05}$ | $\frac{33}{0,74}$ | $\frac{34}{4,2}$ | $\frac{36}{0,016}$ | | |
| 17 | Cl | Хлор | 35,457 | 2 | $\frac{35}{75,4}$ | $\frac{37}{24,6}$ | | | | |
| 18 | Ar | Аргон | 39,944 | 3 | $\frac{36}{0,337}$ | $\frac{38}{0,063}$ | $\frac{40}{99,6}$ | | | |
| 19 | K | Калий | 39,096 | 3 | $\frac{39}{93,08}$ | $\frac{40}{0,012}$ | $\frac{41}{6,91}$ | | | |
| 20 | Ca | Кальций | 40,08 | 6 | $\frac{40}{96,97}$ | $\frac{42}{0,64}$ | $\frac{43}{0,145}$ | $\frac{44}{2,06}$ | $\frac{46}{0,003}$ | $\frac{48}{0,185}$ |
| 21 | Sc | Скандий | 45,10 | 1 | $\frac{45}{100,0}$ | | | | | |
| 22 | Ti | Титан | 47,90 | 5 | $\frac{46}{7,99}$ | $\frac{47}{7,32}$ | $\frac{48}{73,99}$ | $\frac{49}{5,46}$ | $\frac{50}{5,25}$ | |
| 23 | V | Ванадий | 50,95 | 2 | $\frac{50}{0,24}$ | $\frac{51}{99,76}$ | | | | |
| 24 | Cr | Хром | 52,01 | 4 | $\frac{50}{4,31}$ | $\frac{52}{83,76}$ | $\frac{53}{9,55}$ | $\frac{54}{2,38}$ | | |
| 25 | Mn | Марганец | 54,93 | 1 | $\frac{55}{100,0}$ | | | | | |
| 26 | Fe | Железо | 55,85 | 4 | $\frac{54}{5,84}$ | $\frac{56}{91,68}$ | $\frac{57}{2,17}$ | $\frac{58}{0,31}$ | | |
| 27 | Co | Кобальт | 58,94 | 1 | $\frac{59}{100,0}$ | | | | | |
| 28 | Ni | Никель | 58,69 | 5 | $\frac{58}{67,77}$ | $\frac{60}{26,16}$ | $\frac{61}{1,25}$ | $\frac{62}{3,66}$ | $\frac{64}{1,16}$ | |
| 29 | Cu | М е д ь | 63,57 | 2 | $\frac{63}{69,1}$ | $\frac{65}{30,9}$ | | | | |
| 30 | Zn | Ц и н к | 65,38 | 5 | $\frac{64}{48,90}$ | $\frac{66}{27,81}$ | $\frac{67}{4,11}$ | $\frac{68}{18,56}$ | $\frac{70}{0,62}$ | |

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | | | | | 6 | | |
|----|----|----------|---------|---|---------------------|----------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 31 | Ga | Галлий | 69,72 | 2 | $\frac{69}{60,2}$ | $\frac{71}{39,8}$ | | | | | |
| 32 | Ge | Германий | 72,60 | 5 | $\frac{70}{20,56}$ | $\frac{72}{27,39}$ | $\frac{73}{7,61}$ | $\frac{74}{36,77}$ | $\frac{76}{7,67}$ | | |
| 33 | As | Мышьяк | 74,91 | 1 | $\frac{75}{100,0}$ | | | | | | |
| 34 | Se | Селен | 78,96 | 6 | $\frac{74}{0,87}$ | $\frac{76}{9,02}$ | $\frac{77}{7,58}$ | $\frac{78}{23,52}$ | $\frac{80}{49,82}$ | $\frac{82}{9,19}$ | |
| 35 | Br | Бром | 79,916 | 2 | $\frac{79}{50,52}$ | $\frac{81}{49,48}$ | | | | | |
| 36 | Kr | Криптон | 83,7 | 6 | $\frac{78}{0,35}$ | $\frac{80}{2,27}$ | $\frac{82}{11,56}$ | $\frac{83}{11,55}$ | $\frac{84}{56,90}$ | $\frac{86}{17,37}$ | |
| 37 | Rb | Рубидий | 85,48 | 2 | $\frac{85}{72,15}$ | $\frac{87^x}{27,85}$ | | | | | |
| 38 | Sr | Стронций | 87,63 | 4 | $\frac{84}{0,56}$ | $\frac{86}{9,86}$ | $\frac{87}{7,02}$ | $\frac{88}{82,56}$ | | | |
| 39 | Y | Иттрий | 88,92 | 1 | $\frac{89}{100}$ | | | | | | |
| 40 | Zr | Цирконий | 91,22 | 5 | $\frac{90}{51,46}$ | $\frac{91}{11,23}$ | $\frac{92}{17,11}$ | $\frac{94}{17,40}$ | $\frac{96}{2,80}$ | | |
| 41 | Nb | Ниобий | 92,91 | 1 | $\frac{93}{100,0}$ | | | | | | |
| 42 | Mo | Молибден | 95,95 | 7 | $\frac{92}{15,86}$ | $\frac{94}{9,12}$ | $\frac{95}{15,70}$ | $\frac{96}{16,50}$ | $\frac{97}{9,45}$ | $\frac{98}{23,75}$ | $\frac{100}{9,62}$ |
| 43 | Tc | Технеций | 99 | - | | | | | | | |
| 44 | Ru | Рутений | 101,1 | 7 | $\frac{96}{5,68}$ | $\frac{98}{2,22}$ | $\frac{99}{12,81}$ | $\frac{100}{12,70}$ | $\frac{101}{16,98}$ | $\frac{102}{31,34}$ | $\frac{104}{18,27}$ |
| 45 | Rh | Родий | 102,91 | 1 | $\frac{103}{100,0}$ | | | | | | |
| 46 | Pd | Палладий | 106,7 | 6 | $\frac{102}{0,8}$ | $\frac{104}{9,3}$ | $\frac{105}{22,6}$ | $\frac{106}{27,1}$ | $\frac{108}{26,7}$ | $\frac{110}{13,5}$ | |
| 47 | Ag | Серебро | 107,880 | 2 | $\frac{107}{51,35}$ | $\frac{109}{48,65}$ | | | | | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | | | | | | | |
|----|----|-----------|--------|----|---------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| 48 | Cd | Кадмий | 112,41 | 8 | $\frac{106}{1,22}$ | $\frac{108}{0,87}$ | $\frac{110}{12,39}$ | $\frac{111}{12,75}$ | $\frac{112}{24,07}$ | $\frac{113}{12,26}$ | $\frac{114}{28,86}$ | $\frac{116}{7,58}$ | | |
| 49 | In | Индий | 114,76 | 2 | $\frac{113}{4,23}$ | $\frac{115}{95,77}$ | | | | | | | | |
| 51 | Sn | Олово | 118,70 | 10 | $\frac{112}{0,95}$ | $\frac{114}{0,65}$ | $\frac{115}{0,34}$ | $\frac{116}{14,24}$ | $\frac{117}{7,57}$ | $\frac{118}{24,01}$ | $\frac{119}{8,58}$ | $\frac{120}{32,97}$ | $\frac{122}{4,71}$ | $\frac{124}{5,98}$ |
| 51 | Sb | Сурьма | 121,76 | 2 | $\frac{121}{57,25}$ | $\frac{123}{42,75}$ | | | | | | | | |
| 52 | Te | Теллур | 127,61 | 8 | $\frac{120}{0,09}$ | $\frac{122}{2,46}$ | $\frac{123}{0,87}$ | $\frac{124}{4,61}$ | $\frac{125}{6,99}$ | $\frac{126}{18,71}$ | $\frac{128}{31,78}$ | $\frac{130}{34,49}$ | | |
| 53 | I | И о д | 126,92 | 1 | $\frac{127}{100,0}$ | | | | | | | | | |
| 54 | Xe | Ксенон | 131,3 | 9 | $\frac{124}{0,10}$ | $\frac{126}{0,09}$ | $\frac{128}{1,92}$ | $\frac{129}{26,44}$ | $\frac{130}{4,08}$ | $\frac{131}{21,18}$ | $\frac{132}{26,89}$ | $\frac{134}{10,44}$ | $\frac{136}{8,87}$ | |
| 55 | Cs | Цезий | 132,91 | 1 | $\frac{133}{100,0}$ | | | | | | | | | |
| 56 | Ba | Б а р и й | 137,36 | 7 | $\frac{130}{0,10}$ | $\frac{132}{0,10}$ | $\frac{134}{2,42}$ | $\frac{135}{6,59}$ | $\frac{136}{7,81}$ | $\frac{137}{11,32}$ | $\frac{138}{71,66}$ | | | |
| 57 | La | Лантан | 138,92 | 2 | $\frac{138}{0,09}$ | $\frac{139}{99,91}$ | | | | | | | | |
| 58 | Ce | Церий | 140,13 | 4 | $\frac{136}{0,19}$ | $\frac{138}{0,25}$ | $\frac{140}{88,48}$ | $\frac{142}{11,07}$ | | | | | | |
| 59 | Pr | Празеодим | 140,92 | 1 | $\frac{141}{100,0}$ | | | | | | | | | |
| 60 | Nd | Неодим | 144,27 | 7 | $\frac{142}{27,13}$ | $\frac{143}{12,20}$ | $\frac{144}{23,87}$ | $\frac{145}{8,30}$ | $\frac{146}{17,18}$ | $\frac{148}{5,72}$ | $\frac{150}{5,60}$ | | | |
| 61 | Pm | Прометий | 147,0 | - | | | | | | | | | | |
| 62 | Sm | Самарий | 150,1 | 7 | $\frac{144}{3,16}$ | $\frac{147^x}{15,07}$ | $\frac{148}{11,27}$ | $\frac{149}{13,84}$ | $\frac{150}{7,47}$ | $\frac{152}{26,65}$ | $\frac{154}{22,54}$ | | | |
| 63 | Eu | Европий | 152,0 | 2 | $\frac{151}{47,77}$ | $\frac{153}{52,23}$ | | | | | | | | |
| 64 | Gd | Гадолиний | 156,9 | 7 | $\frac{152}{0,20}$ | $\frac{154}{2,15}$ | $\frac{155}{14,73}$ | $\frac{156}{20,47}$ | $\frac{157}{15,68}$ | $\frac{158}{24,87}$ | $\frac{160}{21,90}$ | | | |

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | | | | |
|----|----|-----------|--------|---|---------------------|--------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 65 | Tb | Тербий | 158,9 | I | $\frac{159}{100,0}$ | | | | | | |
| 66 | Dy | Диспрозий | 162,46 | 7 | $\frac{156}{0,05}$ | $\frac{158}{0,09}$ | $\frac{160}{2,29}$ | $\frac{161}{18,88}$ | $\frac{162}{25,53}$ | $\frac{163}{24,97}$ | $\frac{164}{28,18}$ |
| 67 | Ho | Гольмий | 164,94 | I | $\frac{165}{100,0}$ | | | | | | |
| 68 | Er | Эрбий | 167,2 | 6 | $\frac{162}{0,14}$ | $\frac{164}{1,56}$ | $\frac{166}{33,41}$ | $\frac{167}{22,94}$ | $\frac{168}{27,07}$ | $\frac{170}{14,88}$ | |
| 69 | Tu | Тулий | 168,9 | I | $\frac{169}{100,0}$ | | | | | | |
| 70 | Yb | Иттербий | 173,04 | 7 | $\frac{168}{0,14}$ | $\frac{170}{3,03}$ | $\frac{171}{14,31}$ | $\frac{172}{21,82}$ | $\frac{173}{16,13}$ | $\frac{174}{31,84}$ | $\frac{176}{12,73}$ |
| 71 | Lu | Лютеций | 174,99 | 2 | $\frac{175}{97,4}$ | $\frac{176^{x/}}{2,6}$ | | | | | |
| 72 | Hf | Гафний | 178,6 | 6 | $\frac{174}{0,18}$ | $\frac{176}{5,15}$ | $\frac{177}{18,39}$ | $\frac{178}{27,06}$ | $\frac{179}{13,78}$ | $\frac{180}{35,44}$ | |
| 73 | Ta | Тантал | 180,88 | I | $\frac{181}{100,0}$ | | | | | | |
| 74 | W | Вольфрам | 183,92 | 5 | $\frac{180}{0,14}$ | $\frac{182}{26,4}$ | $\frac{183}{14,4}$ | $\frac{184}{30,6}$ | $\frac{186}{28,4}$ | | |
| 75 | Re | Рений | 186,31 | 2 | $\frac{185}{37,07}$ | $\frac{187^{x/}}{62,93}$ | | | | | |
| 76 | Os | Осмий | 190,2 | 7 | $\frac{184}{0,02}$ | $\frac{186}{1,59}$ | $\frac{187}{1,64}$ | $\frac{188}{13,3}$ | $\frac{189}{16,1}$ | $\frac{190}{26,4}$ | $\frac{192}{41,0}$ |
| 77 | Ir | Иридий | 193,2 | 2 | $\frac{191}{38,5}$ | $\frac{193}{61,5}$ | | | | | |
| 78 | Pt | Платина | 195,23 | 6 | $\frac{190}{0,01}$ | $\frac{192}{0,78}$ | $\frac{194}{32,8}$ | $\frac{195}{33,7}$ | $\frac{196}{25,4}$ | $\frac{198}{7,23}$ | |
| 79 | Au | Золото | 197,2 | I | $\frac{197}{100,0}$ | | | | | | |
| 80 | Hg | Ртуть | 200,61 | 7 | $\frac{196}{0,15}$ | $\frac{198}{10,02}$ | $\frac{199}{16,84}$ | $\frac{200}{23,13}$ | $\frac{201}{13,22}$ | $\frac{202}{29,80}$ | $\frac{204}{6,85}$ |
| 81 | Tl | Таллий | 204,39 | 2 | $\frac{203}{29,5}$ | $\frac{205}{70,5}$ | | | | | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | | 6 |
|----|----|--------------|--------|---|------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| 82 | Pb | Свинец | 207,21 | 4 | $\frac{204}{1,48}$ | $\frac{206}{23,6}$ | $\frac{207}{22,6}$ | $\frac{208}{52,3}$ |
| 83 | Bi | Висмут | 209,00 | I | $\frac{209}{100,0}$ | | | |
| 84 | Po | Полоний | 210 | - | | | | |
| 85 | At | Астатин | 217 | - | | | | |
| 86 | Rn | Радон | 222 | - | | | | |
| 87 | Fr | Франций | 221 | - | | | | |
| 88 | Ra | Радий | 226,05 | - | | | | |
| 89 | Ac | Актиний | 225 | - | | | | |
| 90 | Th | Торий | 232,12 | I | $\frac{232^{x/}}{100}$ | | | |
| 91 | Pa | Протоактиний | 231 | - | | | | |
| 92 | U | Уран | 238,07 | 3 | $\frac{234}{0,006}$ | $\frac{235}{0,715}$ | $\frac{238}{99,28}$ | |

Общее число стабильных и долгоживущих радиоактивных природных изотопов 286

x/ Долгоживущие естественно радиоактивные изотопы.

Т а б л и ц а
СТАБИЛЬНЫХ И ДОЛГОЖИВУЩИХ РАДИОАКТИВНЫХ
ПРИРОДНЫХ ИЗОБАРОВ

Составлена по А.И.Бродскому (42)

| №№ ПП | Мас- со- вое чис- ло А | Число изо- баров | Элементы имеющие дан- ные изобары | №№ ПП | Мас- со- вое чис- ло А | Число изо- баров | Элементы, имеющие дан- ные изобары |
|----------|------------------------------------|------------------------|--------------------------------------|----------|------------------------------------|------------------------|---------------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | 36 | 2 | Сера, аргон | 30 | 114 | 2 | кадмий, олово |
| 2 | 40 | 3 | аргон, калий, кальций | 31 | 115 | 2 | индий, олово |
| 3 | 46 | 2 | кальций, титан | 32 | 116 | 2 | кадмий, олово |
| 4 | 48 | 2 | кальций, титан | 33 | 120 | 2 | олово, теллур |
| 5 | 50 | 3 | титан, ванадий, хром | 34 | 122 | 2 | олово, теллур |
| 6 | 54 | 2 | хром, железо | 35 | 123 | 2 | сурьма, теллур |
| 7 | 58 | 2 | железо, никель | 36 | 124 | 3 | олово, теллур, ксенон |
| 8 | 64 | 2 | никель, цинк | 37 | 126 | 2 | теллур, ксенон |
| 9 | 70 | 2 | цинк, мышьяк | 38 | 128 | 2 | теллур, ксенон |
| 10 | 74 | 2 | германий, селен | 39 | 130 | 3 | теллур, ксенон, барий |
| 11 | 76 | 2 | германий, селен | 40 | 132 | 2 | ксенон, барий |
| 12 | 78 | 2 | селен, криптон | 41 | 134 | 2 | ксенон, барий |
| 13 | 80 | 2 | селен, криптон | 42 | 136 | 3 | ксенон, барий, церий |
| 14 | 82 | 2 | селен, криптон | 43 | 138 | 3 | барий, лантан, церий |
| 15 | 84 | 2 | криптон, стронций | 44 | 142 | 2 | церий, неодим |
| 16 | 86 | 2 | криптон, стронций | 45 | 144 | 2 | неодим, самарий |
| 17 | 87 | 2 | рубий, стронций | 46 | 148 | 2 | неодим, самарий |
| 18 | 92 | 2 | цирконий, молибден | 47 | 150 | 2 | неодим, самарий |
| 19 | 94 | 2 | цирконий, молибден | 48 | 152 | 2 | самарий, гадолиний |
| 20 | 96 | 3 | цирконий, молибден рутиний | 49 | 154 | 2 | самарий, гадолиний |
| 21 | 98 | 2 | молибден, родий | 50 | 156 | 2 | гадолиний, диспрозий |
| 22 | 100 | 2 | молибден, рутений | 51 | 158 | 2 | гадолиний, диспрозий |
| 23 | 102 | 2 | рутений, палладий | 52 | 160 | 2 | гадолиний, диспрозий |
| 24 | 104 | 2 | рутений, палладий | 53 | 162 | 2 | диспрозий, эрбий |
| 25 | 106 | 2 | палладий, кадмий | 54 | 164 | 2 | диспрозий, эрбий |
| 26 | 108 | 2 | палладий, кадмий | 55 | 168 | 2 | эрбий, иттербий |
| 27 | 110 | 2 | палладий, кадмий | 56 | 170 | 2 | эрбий, иттербий |
| 28 | 112 | 2 | кадмий, олово | 57 | 174 | 2 | иттербий, гафний |
| 29 | 113 | 2 | кадмий, индий | 58 | 176 | 3 | иттербий, лютеций, гафний |

| №№ пп | Массовое число | Число изобаров | Элементы, имеющие данный изобар |
|----------|-------------------|----------------|---------------------------------|
| 59 | 180 | 2 | гафний, вольфрам |
| 60 | 184 | 2 | вольфрам, осмий |
| 61 | 186 | 2 | вольфрам, осмий |
| 62 | 187 | 2 | рений, осмий |
| 63 | 190 | 2 | осмий, платина |
| 65 | 196 | 2 | платина, ртуть |
| 66 | 198 | 2 | платина, ртуть |
| 67 | 204 | 2 | ртуть, свинец |

Примечание: 1. Общее количество систем изобар - 67
 в том числе из 2^х изобар - 59
 из 3^х изобар - 8
 свыше 3-х изобар систем нет
 2. Общее число изобаров -162

Т а б л и ц а

АТОМНЫХ И ИОННЫХ РАДИУСОВ ЭЛЕМЕНТОВ

Составлена по Ранкама и Сахама (3)

| Таблич- ный № эле- мента | Элемент | Состоя- ние элемен- та | Ионный радиус А ^o | Ион- ный потен- циал | Таб- лич- ный № эле- мента | Элемент | Состоя- ние элемен- та | Ион- ный ради- ус А ^o | Ион- ный потен- циал |
|-----------------------------------|----------|--|------------------------------------|-------------------------------|--|----------|--|--|-------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | Водород | H H ⁺¹ | 1,54 ? | - | 19 | Калий | K ⁺¹ K ⁺¹ | 2,31 1,33 | - |
| 2 | Гелий | He | 1,45 | - | 20 | Кальций | Ca ⁺² Ca ⁺² | 1,96 1,06 | - |
| 3 | Литий | Li Li ⁺¹ | 1,52 0,78 | - | 21 | Скандий | Sc ⁺³ Sc ⁺³ | 1,51 0,83 | - |
| 4 | Бериллий | Be ⁺² Be ⁺² | 1,12 0,34 | - | 22 | Титан | Ti ⁺³ Ti ⁺⁴ Ti ⁺⁴ | 1,46 0,69 0,64 | - |
| 5 | Б о р | B ⁺³ B ⁺³ | 0,97 (0,20) | - | 23 | Ванадий | V ⁺³ V ⁺⁴ V ⁺⁵ V ⁺⁵ | 1,30 0,65 0,61 0,4 | - |
| 6 | Углерод | C ⁺⁴ C ⁺⁴ | 0,77 (0,15) | - | 24 | Хром | Cr ⁺³ Cr ⁺⁶ Cr ⁺⁶ | 1,25 0,64 0,35 | - |
| 7 | А з о т | N ⁺⁵ N ⁺⁵ | 0,71 0,15 | - | 25 | Марганец | Mn ⁺² Mn ⁺³ Mn ⁺⁴ Mn ⁺⁷ | 1,18 0,91 0,70 0,52 0,35 | - |
| 8 | Кислород | O ⁻² O ⁻² | 0,60 1,32 | - | 26 | Железо | Fe ⁺² Fe ⁺³ Fe ⁺³ | 1,24 0,83 0,67 | - |
| 9 | Фтор | F ⁻¹ F ⁻¹ | ? 1,33 | - | 27 | Кобальт | Co ⁺² Co ⁺³ Co ⁺³ | 1,25 0,82 0,65 | - |
| 10 | Неон | Ne | 1,60 | - | 28 | Никель | Ni ⁺² Ni ⁺² | 1,24 0,78 | - |
| 11 | Натрий | Na Na ⁺¹ | 1,86 0,98 | - | 29 | М е д ь | Cu ⁺¹ Cu ⁺² Cu ⁺² | 1,28 0,96) 0,83 | - |
| 12 | Магний | Mg ⁺² Mg ⁺² | 1,60 0,78 | - | 30 | Ц и н к | Zn Zn ⁺² | 1,33 0,83 | - |
| 13 | Алюминий | Al ⁺³ Al ⁺³ | 1,43 0,57 | - | 31 | Галлий | Ga ⁺³ Ga ⁺³ | 1,22 0,62 | - |
| 14 | Кремний | Si ⁻⁴ Si ⁺⁴ Si ⁺⁴ | 1,17 1,98 0,39 | - | 32 | Германий | Ge ⁺⁴ Ge ⁺⁴ | 1,22 0,44 | - |
| 15 | Фосфор | P ⁺⁵ P ⁺⁵ | ? 0,35 | - | | | | | |
| 16 | Сера | S ⁻² S ⁺⁶ S ⁺⁶ | 1,04 1,74 0,34 | - | | | | | |
| 17 | Х л о р | Cl ⁻¹ Cl ⁺⁷ Cl ⁺⁷ | 1,07 1,81 (0,26) | - | | | | | |
| 18 | Аргон | A | 1,91 | - | | | | | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----|----------|--|--------------------------------|---|----|-------------|---|--------------------------------|---|
| 33 | Мышьяк | As ⁺³ As ⁺⁵ | 1,25 0,69 0,47 | - | 53 | Иод | I ⁻¹ I ⁺⁵ I ⁺⁷ | 1,36 2,20 0,94 (0,50) | - |
| 34 | Селен | Se ⁻² Se ⁺⁶ | 1,16 1,91 0,3-0,4 | - | 54 | Ксенон | Xe | 2,20 | - |
| 35 | Б р о м | Br ⁻¹ Br ⁺⁷ | 1,19 1,96 (0,39) | - | 55 | Цезий | Cs Cs ⁺¹ | 2,62 1,65 | - |
| 36 | Криптон | Kr | 2,01 | - | 56 | Барий | Ba Ba ⁺² | 2,17 1,43 | - |
| 37 | Рубидий | Rb ⁺¹ | 2,43 1,49 | - | 57 | Лантан | La La ⁺³ | 1,87 1,22 | - |
| 38 | Стронций | Sr ⁺² | 2,15 1,27 | - | 58 | Церий | Ze ⁺³ Ze ⁺⁴ | 1,82 1,18 1,02 | - |
| 39 | Иттрий | Y ⁺³ Y | 1,81 1,06 | - | 59 | Празеодимий | Pr ⁺³ Pr ⁺⁴ | 1,82 1,16 1,00 | - |
| 40 | Цирконий | Zr ⁺⁴ Zr | 1,56 0,87 | - | 60 | Неодимий | Nd Nd ⁺³ | 1,82 1,15 | - |
| 41 | Ниобий | Nb ⁺⁴ Nb ⁺⁵ | 1,43 0,69 0,69 | - | 61 | Прометий | Pm | - | - |
| 42 | Молибден | Mo ⁺⁴ Mo ⁺⁶ Mo | 1,36 0,68 (0,62) | - | 62 | Самарий | Sm Sm ⁺³ | ~1,85 1,13 | - |
| 43 | Технеций | Tc | - | - | 63 | Европий | Eu ⁺² Eu ⁺³ | 2,04 1,24 1,13 | - |
| 44 | Рутений | Ru ⁺⁴ | 1,33 0,65 | - | 64 | Гадолиний | Gd ⁺³ | 1,79 1,11 | - |
| 45 | Родий | Rh ⁺³ | 1,34 0,68 | - | 65 | Тербий | Tb ⁺³ | 1,77 1,09 | - |
| 46 | Палладий | Pd ⁺⁴ | 1,37 0,50 | - | 66 | Диспрозий | Dy ⁺³ | 1,77 1,07 | - |
| 47 | Серебро | Ag ⁺¹ Ag | 1,44 1,13 | - | 67 | Гольмий | Ho Ho ⁺³ | 1,76 1,05 | - |
| 48 | Кадмий | Cd ⁺² | 1,49 1,03 | - | 68 | Эрбий | Er ⁺³ | 1,75 1,04 | - |
| 49 | Индий | In ⁺³ | 1,62 0,92 | - | 69 | Тулий | Tm Tm ⁺³ | 1,74 1,04 | - |
| 50 | Олово | Sn ⁻⁴ Sn ⁺⁴ | 1,40 2,15 0,74 | - | 70 | Иттербий | Yb ⁺² Yb ⁺³ | 1,93 1,03 1,00 | - |
| 51 | Сурьма | Sb ⁺³ Sb ⁺⁵ | 1,45 0,90 (0,62) | - | 71 | Лютеций | Lu ⁺³ | 1,74 0,99 | - |
| 52 | Теллур | Te ⁻² Te ⁺⁴ Te ⁺⁶ | 1,43 2,11 0,89 (0,56) | - | 72 | Гафний | Hf Hf ⁺⁴ | 1,58 0,86 | - |
| | | | | | 73 | Тантал | Ta Ta ⁺⁵ | 1,43 0,68 | - |
| | | | | | 74 | Вольфрам | W W ⁺⁴ | 1,36 0,68 | - |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----|---------|--|----------------------|---|----|--------------|--|------------------------------|---|
| 75 | Рений | Re Re ⁺⁴ | 1,38 0,56 | - | 82 | Свинец | Pb Pb ⁻⁴ Pb ⁺² Pb ⁺⁴ | 1,75 2,15 1,32 0,84 | - |
| 76 | Осмий | Os Os ⁺⁴ | 1,35 0,67 | - | | | | | |
| 77 | Иридий | Ir Ir ⁺⁴ | 1,35 0,66 | - | 83 | Висмут | Bi ⁺³ Bi ⁺⁵ | 1,55 1,20 (0,74) | - |
| 78 | Платина | Pt Pt ⁺⁴ | 1,38 0,52 | - | 84 | Полоний | Po | 1,41 | |
| 79 | Золото | Au Au ⁺¹ | 1,44 (1,37) | - | 85 | Астаний | At | - | - |
| 80 | Ртуть | Hg Hg ⁺² | 1,50 1,12 | - | 86 | Радон | Rn | - | - |
| 81 | Таллий | Tl Tl ⁺¹ Tl ⁺³ | 1,70 1,49 1,05 | - | 87 | Франций | Fa | - | - |
| | | | | | 88 | Радий | Ra Ra ⁺² | - 1,52 | - |
| | | | | | 89 | Актиний | Ac | - | - |
| | | | | | 90 | Торий | Th Th ⁺⁴ | 1,80 1,10 | - |
| | | | | | 91 | Протоактиний | Pa | - | - |
| | | | | | 92 | Уран | U U ⁺⁴ U | 1,38 1,05 | - |

- Примечание: 1) Атомный радиус есть половина расстояния между атомами при их тесном сближении.
- 2) Ионный радиус дан для решеток в шестерной координации.
- 3) Значения ионных радиусов, заключенных в скобки, является теоретическими.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 А.П.ВИНОГРАДОВ Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.,Изд.АН СССР,1950 и 1957гг. Изд.1 и 2-ое.
- 2 А.Е.ФЕРСМАН Избранные труды. т.Ш. Изд.АН СССР, М.,1955г.
- 3 К.RANKAMA and SAHAMA Geochemistry. Chicago, third edition, 1955.
- 4 В.П.ПЕТРОВ, Н.В.ЛИЗУНОВ Содержания микроэлементов в уральских огнеупорных глинах. Сб. "Вопросы минералогии, геохимии, петрографии". Посвящен А.Е.Ферсману. Изд.АН СССР, М.,1946г.
- 5 В.И.ВЕРНАДСКИЙ История минералов земной коры. Т.II,-История природных вод. Изд.АН СССР,Л.,1923-36г.
- 6 Л.К.ДАВЫДОВ Н.Г.КОНКИНА Общая гидрология. Л.,Гидротехиздат, 1958г.
- 7 Г.В.БОГОМОЛОВ Основы гидрологии. М.,Госгеолтехиздат, 1955г.
- 8 А.Н.ЗАВАРИЦКИЙ Изверженные горные породы. М.,Изд.АН СССР, 1956г.
- 9 MASON BRIAN Principles of geochemistry. New York, London Second printing, 1956.
- 10 А.Н.ОВЧИННИКОВ Минеральные воды. Госгеолиздат, 1947г.
- 11 А.Г.БЕТЕХТИН Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. Сб. "Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях." Изд. АН СССР, М., 1955г., Изд. 2-е.
- 12 А.А.САУКОВ Геохимия. Госгеолиздат, 1951г.
- 13 К.РАНКАМА Изотопы в геологии. М., ИЛ,1956г.
- 14 В.Н.ЛОДОЧНИКОВ Главнейшие пороодообразующие минералы. М.,Госгеолтехиздат, 1955г.
- 15 Н.А.СМОЛЬЯНИНОВ Практическое руководство по минералогии, Госгеолтехиздат,1955г., М.
- 16 А.Г.БЕТЕХТИН Курс минералогии. М.,Госгеолтехиздат,1956г. Изд. 2-е.
- 17 Э.С.ДАНА Описательная минералогия. Изд. Ломоносовского института А.Н.СССР, ОНТИ, 1937г.
- 18 Дж.Н.НЕЙЕРБЕРГ Уран в изверженных породах США. Сб."Геология атомных сырьевых материалов." М.,Госгеолтехиздат, 1956г.
- 19 Э.Н.ЕЛИСЕЕВ Геохимия главнейших сульфидных медно-никелевых провинций СССР. Сб."Проблемы геохимии." Изд.Львовского Университета, 1959г. Выпуск I.
- 20 В.М.ГОЛЬДШМИДТ Геохимические принципы распределения редких элементов. Сб."Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах." М., ИЛ,1952г.
- 21.Р.Б.БЭРРЕР Диффузия в твердых телах. М., ИЛ,1948г.
- 22 Ф.КРАМЕР Соединения включения. М., ИЛ, 1958г.
- 23 В.И.ВЕРНАДСКИЙ Избранные произведения. Т.I. М.,Изд.АН СССР, 1954г.
- 24 М.Р.КЛЕШЕР Д.Г.УАЙНТ Урановые провинции. Сб."Геология атомных сырьевых материалов". М.,Госгеолтехиздат,1956г.
- 25 Х.ОНИСИ Э.САНДЕЛЛ Геохимия мышьяка. Сб."Геохимия редких элементов." М.,ИЛ,1959г.
- 26 А.И.ЗАХАРЧЕНКО Минералообразующие растворы и генезисы (кварцевых жил). М.,Госгеолтехиздат, 1955г.

- 27 Н.П.ЕРМАКОВ Исследование минералообразующих растворов. Изд. Харьковского Государственного Университета им.А.М.Горького, 1950г.
- 28 С.С.КУЗНЕЦОВ Геология. М., Учпедгиз, 1956г.
- 29 Ф.П.ЧУХРОВ Коллоиды в земной коре. М., Изд. АН СССР, 1955г.
- 30 Е.В.РОЖКОВА
О.В.ЩЕРБАК Сорбция свинца на различных горных породах и возможная ее роль в образовании месторождений. Известия АН СССР, серия Геологическая, № 2, М., 1956г.
- 31 Е.В.РОЖКОВА
М.Б.СЕРЕБРЯКОВА Возможная роль сорбции в образовании ореолов рассеяния. Советская Геология, №4, Госгеолтехиздат, М., 1958г.
- 32 Краткий технический справочник. Под ред. В.А.Зиновьева. Госиздат Технической и Теоретической литературы, М., 1952г. Издание 2-е.
- 33 Краткий справочник химика. Составил В.И.Перельман. ГНТИ Химической литературы, М., 1955г.
- 34 В.И.КРАСНИКОВ Рациональные поиски рудных месторождений. М., Госгеолтехиздат, 1959г.
- 35 И.Г.МАГАКЬЯН Рудные месторождения. М., Госгеолтехиздат, 1955г.
- 36 Ч.АНДРЕАТТА О происхождении регенерированных месторождений путем магматической и тектоно-метаморфической мобилизации. Сб. "Рудные регенерированные месторождения". М., ИЛ, 1956г.
- 37 W.LINDGREN Mineral Deposits. New York, London, 4-edition, 1933.
- 38 В.А.ОБРУЧЕВ Рудные месторождения. Горгеонефтеиздат, М.-Л.-Новосибирск, 1934г.
- 39 П.Н.ЧИРВИНСКИЙ Количественный минералогический и химический состав гранитов и грейзенов. Изд. Алексеевского Дюкского Политехнического института, М., 1910г.
- 40 П.КУРОДА
Э.САНДЕЛЛ Геохимия молибдена. Сб. "Геохимия редких элементов." М., ИЛ, 1959г.
- 41 Х.ОНИСИ
Э.САНДЕЛЛ Заметки по геохимии сурьмы. Сб. "Геохимия редких элементов", М., ИЛ, 1959г.
- 42 А.И.БРОДСКИЙ Химия изотопов. М., Изд. АН СССР, 1957г. 2-е изд.
- 43 А.П.ВИНОГРАДОВ
Е.И.ДОНЦОВА Изотопный состав кислорода минералов скарнового происхождения. Доклады АН СССР, 85, В41, 1952г.

Редакторы: А.А.Пинкевич, Д.Н.Сафронов

Сдано в печать 23/II-1962 г.
Ротапринт ВИТР
Ленинград, В.О. Кожевенная ул., 23а
10,5 авт.л. Тираж 750 экз.
Заказ № 94 М - 39079



13728

