

ОБЩАЯ ГЕОХИМИЯ



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Иркутский научный центр СО РАН Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет»

ОБЩАЯ ГЕОХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Издание второе, переработанное и дополненное



Рецензенты:

доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник ИГМ СО РАН О. М. Туркина доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник ИГХ СО РАН В. С. Антипин доктор геолого-минералогических наук, профессор ИГУ А. Т. Корольков

О-28 Общая геохимия : учебное пособие / Д. А. Яковлев,
Т. А. Радомская, А. А. Воронцов, А. М. Федоров, А. Е. Будяк. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – Иркутск : Издательство ИГУ, 2019. – 301 с.

ISBN 978-5-9624-1785-1

В учебном пособии приведены сведения по геохимии как самостоятельному направлению геологии. Освещены история развития геохимии, ее связь с другими науками и дисциплинами. Дано краткое описание современных методов изучения состава горных пород и радиоизотопной геохронологии. Рассмотрены вопросы геохимической классификации, миграции химических элементов, факторы и формы их рассеяния и концентрирования, что имеет важное прикладное значение для поиска месторождений полезных ископаемых, а также экологического мониторинга. Показаны распространенные модели состава и строения Земли. Изложены современные актуальные представления по геохимии оболочек Земли и геологических процессов на основе многочисленных литературных источников, в том числе опубликованных в последнее десятилетие. Необходимое внимание уделено актуальным в настоящее время вопросам геохимии ноосферы и техногенеза, практического применения геохимии.

Предназначено для преподавателей, аспирантов, студентов геохимической и геологической специализации, а также для широкого круга читателейспециалистов, увлекающихся проблемами общей геохимии.

> УДК 550.4(075.8) ББК 26.301я73

© ИНЦ СО РАН, 2019 © ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», 2019 © ФГБОУ ВО «ИГУ», 2019

ISBN 978-5-9624-1785-1

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1. ГЕОХИМИЯ КАК САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ НАУКА	. 10
1.1. Определение и история возникновения геохимии	. 10
1.2. Разделы и методология геохимии	. 15
1.3. Методы изучения вещества в геохимии	. 17
1.4. Основные метрологические параметры	. 22
1.5. Практическое применение геохимии	. 23
1.6. Геохимические методы поисков месторождении полезных ископаемых	. 24
Глава 2. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ	
И ИХ ГЕОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ	. 27
2.1. Строение атомов. Характеристики атомов и ионов,	
определяющие свойства их соединений	. 27
2.2. Классификация В. М. Гольдшмидта	. 36
2.3. Элементы петрогенные, редкие, рассеянные, когерентные, некогерентные, HSFE, LILE, REE+Y	. 39
Глава 3. ИЗОМОРФИЗМ – ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ФАКТОР	
ПОВЕДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ	. 42
3.1. Определение и типы изоморфизма. Эмпирические правила	10
изоморфизма В. М. Гольдшмидта	. 42
<i>и давления на изоморфизм</i>	. 45
Глава 4. МИГРАЦИЯ И ФОРМЫ РАССЕЯНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ	. 48
4.1. Миграция элементов, факторы миграции, геохимические барьеры . 4.2. Формы рассеяния элементов. Закон Верналского.	. 48
Геохимические аномалии	53
4.3. Факторы концентрации элементов. Первичные и вторичные ореолы	
и потоки рассеяния месторождений полезных ископаемых	. 54
4.4. Геохимические индикаторы. Ассоциации элементов	
индикаторов. Поисковые критерии и признаки	. 57
4.5. Региональная геохимия и геохимические эпохи	. 58
4.6. Ландшафтно-геохимические исследования при проведении поисков геохимическими методами	. 59
I Лава Э. CUCTAB IIJIAHET, METEUPHTUB И КОСМИЧЕСКАЯ	\sim
РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	. 62
5.1. Планеты Солнечной системы: состав, модели образования	. 62

5.2. Классификация и состав метеоритов	71
5.3. Космическая распространенность элементов, нуклеосинтез	73
Глава 6. ИЗОТОПНАЯ ГЕОХИМИЯ	76
6.1. Радиоактивность и ее виды, закон и уравнение	
радиоактивного распада	76
6.2. Диаграмма нуклидов	78
6.3. Rb-Sr, K-Ar, ⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar, U-Th-Pb методы определения возраста	
геологических объектов	80
6.4. Стабильные изотопы H, O, C, S	89
Глава 7. ГЕОХИМИЯ ОБОЛОЧЕК ЗЕМЛИ	95
7.1. Ядро, мантия и земная кора	95
7.1.1. Внутреннее строение Земли	95
7.1.2. Строение и состав ялра	
7.1.3. Строение мантии	.113
7.1.4. Минералогия, петрология и молельный состав мантии	.117
7.1.5. Базальты как источник информации о составе мантии	.130
7.1.6. Мантийные источники магм	.135
7.1.7. Лифференциация, неоднородность и конвекция	
вещества в мантии. Гравитационные аномалии	.138
7.1.8. Плавление мантии	.145
7.1.9. Строение, состав и зональность земной коры	.149
7.1.10. Граниты: состав, петрогенетические группы, классификации	154
7.2. Атмосфера и гидросфера Земли	.158
7.2.1. Строение и химический состав атмосферы	158
7.2.2. Гилросфера Земли	161
7.2.3. Состав океанических вол. Гальмиролиз	163
724 Материковые волы	164
7.2.5. О происхожлении атмосферы и гилросферы	.165
73 Suochepa	167
7.3.1 Граници и структура биосфери укиров и косиов решество	.107
7.5.1. Границы и структура биосферы, живое и косное вещество. Типы, состав и количество живого вещества	167
732 Геохимические функции живого вещества Особенности	.107
биогеохимических шиклов углерода, кислорода и азота	
Лефицитные и избыточные элементы	172
	1.7.4
I лава 8. ГЕОХИМИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	.176
8.1. Магматизм	.176
8.1.1. Общие сведения о магматизме и классификация	
магматических пород	.176

8.1.2. Факторы, определяющие механизмы формирования	
и эволюции магм полного спектра по кремнекислотности	180
8.1.3. Магматические серии различных геодинамических	
обстановок	183
8.1.4. Внутриплитовый магматизм, плюмы и состав	
мантийных источников	184
8.1.5. Субдукционный островодужный магматизм	
как механизм образования континентальной коры	188
8.1.6. Эволюция магматизма Центральной Азии: к проблеме	
связи геохимических и изотопных характеристик	
магматических пород с геодинамическими обстановками	191
8.1.7. Связь геохимии магматических процессов, эндогенной	
металлогении и геодинамики	198
8.2. Метаморфизм и метасоматоз	206
8.2.1. Общие сведения о метаморфизме и метасоматозе	206
8.2.2. Физико-химические факторы метаморфизма	209
8.2.3. Фации метаморфических пород	212
8.2.4. Формы миграции элементов при метаморфизме	216
8.2.5. Классы метаморфических пород и типы метаморфизма	216
8.2.6. Поведение элементов при метаморфизме	218
8.2.7. Использование геохимических данных для реконструкции	
состава протолита и условий формирования	
метаморфических пород	224
8.2.8. Метасоматическая зональность. Подвижность	
компонентов при метасоматозе	231
8.3. Осадкообразование	240
8.3.1. Общая характеристика осадочного процесса	240
8.3.2. Химический состав осадочных пород	245
8.3.3. Классификация продуктов седиментации и их	
геохимические особенности	251
8.3.4. Углеродистая черносланцевая формация	263
	274
плава 9. ГЕОХИМИЧЕСКАЛ ДЕЛТЕЛЬНОСТЬ ЧЕЛОВЕЧЕСТВА	274
9.1. Техногенез и ноосфера	274
9.2. Технофильность элементов, техногенные геохимические	
аномалии	276
9.3. Свинец, ртуть, кадмий, цинк, медь: воздействие на живые	•
организмы и источники поступления в окружающую среду	278
Заключение	281
Вопросы для самостоятельной работы	283
Рекомендуемая литература	
Список использованной литературы	
- T - J T -	20

ВВЕДЕНИЕ

В наши дни благодаря появлению новых инструментов и приборов для изучения вещества, совершенствованию геохимических методов определения концентрации и форм нахождения элементов, активно развиваются многие направления геохимии, например, изотопная геохимия, геохимия мантии, геохимия литосферы, геохимия магматических, метаморфических и осадочных пород, геохимия окружающей среды, экогеохимия и геохимия техногенеза.

Научные достижения последнего столетия позволяют изучать Землю как единую систему. Появилось огромное количество новых данных о процессах формирования магматических расплавов в различных геодинамических обстановках и механизмах эволюции мантии и земной коры. Например, теория тектоники плит прояснила вопросы погружения и эксгумации осадков и океанической коры в зонах субдукции. Эксперименты при повышенных температурах и давлениях позволили выяснить, какова трехмерная структура мантии и как происходит генерация магм. Изучение фундаментальных проблем строения и состава ядра и его взаимодействия с нижней мантией указывает на ведущую роль слоя D" в мантийных процессах, которые оказывают самое непосредственное влияние на земную кору и поверхность земли. Масштабные морские экспедиции показали связь между морской биологией, физической океанологией и морским осадконакоплением, а исследования гидротермальных источников позволили по-новому взглянуть на процесс формирования рудных месторождений.

Происходит бурное развитие космогеохимии, изучение метеоритов, пород планет Солнечной системы и их спутников, исследование состава атмосфер планет. В совокупности с данными об оболочках Земли и сведениями по космогеохимии формируется современное представление о процессах формирования и эволюции Земли на основе комплекса геологических, геофизических и геохимических данных.

Биогеохимия внесла огромный вклад в наше понимание развития жизни на Земле. В последнее время большое внимание уделяется проблемам экологической геохимии и негативному воздействию человека на природные процессы в связи с его техногенной деятельностью. Изучение эмиссий парниковых газов в атмосфере вследствие сжигания ископаемого топлива и уничтожения лесов стало предметом основных дискуссий о глобальном потеплении и антропогенном вкладе в изменение климата на Земле. Исследование этих явлений служит источником новой информации о взаимодействии атмосферы с биосферой, корой и океанами. Открытие озоновых дыр явилось источником новых фундаментальных взглядов в фотохимии, динамике атмосферы и геоэкологии.

Таким образом, геохимия занимает ведущее место среди наук о Земле благодаря тесной взаимосвязи с науками геологического профиля – минералогией, кристаллографией, петрологией, литологией, геотектоникой, гидрогеологией, учением о полезных ископаемых, а также с рядом фундаментальных наук: химией, физикой, астрономией, экологией, биологией.

В настоящем учебном пособии авторы попытались систематизировать эти направления, используя опубликованные ведущими специалистами работы последних лет, литературные материалы, изложенные в предшествующих учебниках, собственные представления, а также наработки В. С. Антипина и В. А. Макрыгиной [Антипин, Макрыгина, 2008; Макрыгина, 2011], долгое время читавших лекции по геохимии эндогенных процессов на кафедре геохимии в Иркутском государственном университете, В. Д. Козлова [2005], преподававшего предмет «Основы геохимии» на геологических факультетах Иркутского государственного технического университета и Иркутского государственного университета, О. М. Туркиной [Туркина, 2008, 2014] по курсу лекций по геохимии на кафедре минералогии и петрографии в Новосибирском государственном университете, В. В. Ярмолюка, В. И. Коваленко, М. И. Кузьмина [Ярмолюк, Коваленко, 1991, 2003; Ярмолюк, Коваленко, Кузьмин, 2000; Кузьмин, Ярмолюк, 2016] – авторов многочисленных публикаций по геохимии и геодинамике эндогенных процессов.

Учебное пособие представляет расширенный курс лекций по общей геохимии и рассматривает большой спектр проблем и методов геохимических исследований в тесной взаимосвязи с геологическими дисциплинами разных направлений, а также с деятельностью человека и его влияния на природные объекты на основе современных представлений и достижений науки последних десятилетий.

Общепринятые сокращения, используемые в геохимии

Группы элементов				
LILE	Large Ion Lithophile Ele- ments	Крупноионные литофильные элеме ты K, Rb, Cs, Ba, Sr, Li		
HFSE	High Field Strength Elements	^s Высокозарядные элементы Y, Sc, T U, Pb, Zr, Hf, Ti, Nb, Ta		
REE	Rare Earth Elements	Р едкоземельные Элементы (P3 Э) La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy,Ho, Er, Tm, Yb, Lu		
LREE	Light Rare Earth Elements	Лёгкие редкоземельные элементы La, Ce, Pr, Nd		
MREE	Medium Rare Earth Elements	Средние редкоземельные элементы Sm, Eu, Gd, Tb, Dy		
HREE	Heavy Rare Earth Elements	Тяжёлые редкоземельные элементы Ho, Er, Tm, Yb, Lu		
PGE	Platinum Group Elements	Элементы Платиновой Группы (ЭПГ) Os, Ir, Ru (иридиевая группа); Rh, Pt, Pd (палладиевая группа)		
Породы различных геодинамических обстановок				
MORB	Mid-Ocean Ridge Basalts	Базальты срединно-океанических хребтов (БСОХ)		
N-MORB	Normal Mid-Ocean Ridge Basalts	Базальты срединно-океанических хребтов нормального состава		
E-MORB	Enriched Mid-Ocean Ridge Basalts	Обогащённые базальты срединно- океанических хребтов		
OFB	Ocean Floor Basalts	Базальты океанического дна		
OIB	Ocean Island Basalts	Базальты океанических островов		
IAB	Island-Arc Basalts	Островодужные базальты		
IAT	Island-ArcTholeiites	Островодужные толеиты		
VAB	Volcanic Arc Basalts	Базальты вулканических дуг		
OIA	Ocean Island Andesites	Андезиты океанических островов		
OIT	Ocean Island Tholeiites	Толеиты океанических островов		
BABB	Back-Arc Basin Basalts	Базальты задуговых бассейнов		
WPB	Within-Plate Basalts	Внутриплитные базальты		
WPT	Within-Plate Tholeiites	Внутриплитные толеиты		
LKT	Low Potassium Tholeiites	Низко-калиевые толеиты		
CAB	Calc-Alkaline Basalts	Известково-щелочные базальты		
S-граниты	Sedimentary (осадочные)	Граниты S-типа формируются в ре- зультате переплавления осадочного материала, прошедшего цикл вывет- ривания на поверхности Земли		

І_гранити	Impous (uppenvenuu le)	Источником гранитоидов І-типа яв-		
1-траниты	Igneous (изверженные)	ляются магматические (или метамаг-		
		Граниты М-типа формируются непо-		
M- граниты Mantle (мантийные)		средственно при плавлении субдуци- руемой океанической коры или выше		
А-граниты	Anorogenis (анорогенный) Anhydrous (безводный) ±Alkaline (щелочной)	Граниты А-типа , в отличие от имеющих исключительно орогенную природу гранитов S-, I- и М-типов, могут проявляться также и в анорогенной обстановке		
ORG	Ocean-Ridge Granites	Граниты океанических хребтов		
WPG	Within-Plate Granites	Внутриплитные граниты		
VAG	Volcanic Arc Granites	Граниты вулканических дуг		
syn-COLG	syn-Collisional Granites	Синколлизионные граниты		
post- COLG	post-Collisional Granites	Постколлизионные граниты		
IAG	Island-Arc Granites	Гранитоиды островных дуг		
Мантийные резервуары				
		Обеднённая несовместимыми эле-		
DM	Depleted Mantle	ментами мантия (деплетированная). Низкие ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb, ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr и высокое ¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd отношения		
HIMU	High μ mantle (μ = ²³⁸ U/ ²⁰⁴ Pb)	Мантия с высоким ²³⁸ U/ ²⁰⁴ Pb отноше- нием. Высокое ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb, низкое ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr и промежуточное ¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd отношения		
		Обогащённая несовместимыми эле-		
EM-I	Enriched Mantle I	ментами мантия первого типа. Высо- кое 206 Pb/ 204 Pb, и низкие 143 Nd/ 144 Nd и 87 Sr/ 86 Sr отношения		
		Обогащённая несовместимыми эле-		
EM-II	Enriched Mantle II	ментами мантия второго типа. Низкое 206 Pb/ 204 Pb и высокие 143 Nd/ 144 Nd u^{87} Sr/ 86 Sr отношения		
CHUR	CHondritic Uniform Reservoir	Хондритовый однородный резервуар		
PM	Primitive Mantle	Примитивная мантия		
BSE	Bulk Silicate Earth	Валовый химический состав сили- катной оболочки Земли		
PREMA	PREvalent MAntle	Превалирующая мантия		

ГЛАВА 1. ГЕОХИМИЯ КАК САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ НАУКА

1.1. Определение и история возникновения геохимии

Геохимия – это наука, которая изучает поведение химических элементов в различных геологических процессах, механизмы их рассеяния и концентрации, формы их переноса и нахождения в горных породах и минералах. Геохимия возникла из тесной взаимосвязи физики и химии с минералогией, петрографией и геологией. Связь геохимии – минералогии – петрологии отражает существующее в природе единство атома – минерала – горной породы (рис. 1). Непосредственным объектом геохимии является химический элемент – совокупность атомов с одинаковым зарядом ядер. Поэтому возникновение геохимии стало возможно, когда исследования в естественных науках проникли на атомарный уровень.



Рис. 1. Единство атома – минерала – горной породы: *а* – атом кремния; б – кристаллическая решётка кварца, состоящая из ионов кремния и кислорода; *в* – кристалл горного хрусталя (разновидность кварца); *г* – порода гранит, состоящая из минералов: кварца (серого цвета), микроклина (розового цвета), плагиоклаза (белого цвета), слюды (чёрного цвета) [https://www.halbleiter.org/en/waferfabrication/silicon/]

Историю геохимии условно можно разделить на два периода. *Ранний период охватил интервал от Средневековья до второй половины XIX в. В* эпоху Средневековья познание химического состава природных тел происходило стихийно, и было связа-

но в первую очередь с трудами алхимиков. Понятие о химическом элементе было введено в науку английским врачом и химиком Робертом Бойлем (1627–1691). Вопросы химии Земли в планетарных масштабах были затронуты в работах Христиана Гюйгенса (1629-Г. В. Лейбница (1646–1716), Э. Галлея (1656–1742) 1695), И Русский ученый-энциклопедист Л. Бюффона (1707 - 1788).М. В. Ломоносов (1711-1765) впервые описал некоторые химические свойства металлов. В его работах встречаются первые идеи о «сонахождении» минералов. Дж. Пристли (1733 - 1804)И А. Лавуазье (1743-1794) устанавливают химический состав воздуха. С точки зрения геохимии несомненный интерес представляет книга горного деятеля и технолога академика И.Ф. Германна (1755–1815) «Естественная история меди», изданная в Петербурге в 1789 г. В ней описана технология извлечения отдельных химических элементов, основанная на изучении химических и физических свойств элементов и их нахождения в природе. Другой русский академик, В. М. Севергин (1765-1826), в книге «Первые основания минералогии или естественной истории ископаемых тел» в 1798 г. формулирует понятие о естественных ассоциациях минералов, об их парагенезисе, обозначив это понятие термином «смежность минералов». В 1815 г. английский минералог В. Филлипс (1775–1828) впервые предпринял попытку выяснить средний химический состав земной коры и показал количественное преобладание четырех элементов – О, Si, A1, Fe. Карл Бишоф (1792–1870) в 1847 г. выпустил объемную монографию по химической и физической геологии, в которой представил большое количество геохимических данных, обосновал ведущую роль воды в химических процессах поверхности Земли, ярко описал многие химические элементы, доказал, что их миграция представляет собой циклические процессы. Французский геолог Ж. Эли-де-Бомон (1798–1874) связывал историю химических элементов с магматическими и вулканическими процессами.

В 1838 г. швейцарским химиком Х. Шенбейном (1799–1868) был введен термин «геохимия».

Поздний период начинается со второй половины XIX в. после двух выдающихся событий. Это изобретение в 1859–1860 гг. Р. Бунзеном (1811–1899) и Г. Кирхгофом (1824–1887) спектрального анализа (рис. 2) и открытие в 1869 г. периодического закона химических элементов Д. И. Менделеевым (1834–1907). Спектральный анализ расширил возможности получения информации о химическом составе Земли и космоса. Атомы каждого химического элемента имеют строго определённые резонансные частоты, в результате чего именно на этих частотах они излучают или поглощают свет. Интенсивность линий зависит от количества вещества и его состояния. В количественном спектральном анализе определяют содержание исследуемого вещества по относительной или абсолютной интенсивностям линий или полос в спектрах. Благодаря спектральному анализу стало возможным выявление химического состава горных пород и минералов, определение содержания в них редких и рассеянных элементов. Периодический закон элементов, сформулированный Д. И. Менделеевым, выразил связь между химическими свойствами элементов и их атомным весом. Вернадский основал биогеохимию. Кристаллические структуры большинства минералов были определены методом рентгеновской дифракции.

В середине 1950-х гг. академик АН СССР Александр Павлович Виноградов основал новое направление в геохимии – изотопную геохимию – фракционирование в природных процессах изотопов лёгких элементов (кислород, сера, углерод, калий и свинец). Результаты работ А. П. Виноградова дали старт новому этапу развития геохимии [Галимов, 2005].



Рис. 2. Линейчатые спектры испускания и поглощения для разных элементов: спектры испускания: 1 – натрия; 2 – водорода; 3 – гелия; спектры поглощения: 4 – натрия; 5 – водорода; 6 – гелия

Первая серьезная геохимическая задача по изучению распространения и распределения химических элементов в геологических телах земной коры в целом связана с именем Ф. У. Кларка (1847– 1931) (рис. 3). В 1889 г. Ф. Кларк на основе 880 анализов горных пород составил первую сводную таблицу среднего химического состава земной коры. В 1908 г. выходит его сводка по геохимии Data of Geochemistry, где собраны данные по составу горных пород, почв, вод; приведён баланс главных химических элементов в верхних оболочках Земли. В 1924 г. совместно с Г. С. Вашингтоном (1867–1934) он публикует таблицу средней распространенности элементов в 16-километровом слое Земли. Данные Ф. Кларка и Г. Вашингтона для наиболее распространенных элементов сохранили свое значение и в настоящее время.

В создании геохимии на основе атомной теории ведущая роль принадлежит В. М. Гольдшмидту (1888–1947), В. И. Вернадскому (1863–1945) и А. Е. Ферсману (1883–1945) (рис. 3, 4). В. М. Гольдшмидт использовал ионные радиусы для объяснения морфологии кристаллов и форм нахождения элементов в минералах. На основании данных о строении атомов и их нахождении в природных телах он в 1924 г. предложил геохимическую классификацию элементов, получившую широкую известность. Работы В. И. Вернадского охватывают едва ли не все разделы геохимии [Вернадский, 1983], начиная от состава силикатов и заканчивая составом живых организмов и природных вод.

С деятельностью В. И. Вернадского связана дифференциация геохимической науки и появление новых направлений в науке о Земле – радиогеологии и биогеохимии. Наиболее известными его последователями стали А. Е. Ферсман и А. П. Виноградов (1895– 1975). Многочисленные работы А. Е. Ферсмана посвящены изучению миграции химических элементов в земной коре в зависимости от строения их атомов и общих физико-химических свойств. А. Е. Ферсман – основатель геохимических методов поисков полезных ископаемых. А. П. Виноградов изучал механизмы образования оболочек Земли и перераспределения в них химических элементов, средний состав земной коры и процессы в космосе с позиции геохимии.



Рис. 3. Франк Уиглсуорт Кларк (слева), Виктор Мориц Гольдшмидт (справа)



Рис. 4. Владимир Иванович Вернадский и его ученик Александр Евгеньевич Ферсман. Москва, 1941 г.

Большое значение для развития геохимии имели работы И. Фогта (1858–1932) в Норвегии по внедрению основ физической химии в петрологию, П. Ниггли (1888–1953) в Швейцарии по эво-

люции химического состава минералов и горных пород в ходе магматической дифференциации. Как для петрографии, так и для геохимии принципиальное значение имели экспериментальные исследования Н. Боуэна (1887–1956) в Вашингтоне по равновесиям многокомпонентных силикатных систем. Д. С. Коржинскому (1899-1985) принадлежат оригинальные работы по физико-химическому анализу процессов минералообразования при метаморфических и метасоматических процессах. Из отечественных исследователей в развитии геохимии особую роль также сыграли труды Б. А. Гавру-В. В. Щербины, севича, А. А. Саукова, А.И. Тугаринова, Г. В. Войткевича и В. В. Закруткина, В. Ф. Барабанова, А. И. Перельмана, Н. И. Сафронова [Гаврусевич, 1968; Сауков, 1975; Щербина, 1972; Тугаринов, 1973; Войткевич, Закруткин, 1976; Барабанов, 1985; Перельман, 2016; Соловов А.П., 1985].

На сегодняшний день геохимия заняла ведущее место среди наук о Земле. Она изучает глобальные перемещения вещества и энергии во времени и пространстве. Сбылось предсказание Вернадского о центральной роли геохимии среди наук о веществе.

1.2. Разделы и методология геохимии

По объектам исследований геохимия традиционно подразделяется на общую геохимию и геохимию отдельных элементов. Общая геохимия изучает космические объекты, оболочки Земли, геологические тела, породы, минералы и процессы их образования, геохимия элементов – поведение конкретных элементов в разных природных процессах, их миграцию с точки зрения рассеяния и концентрирования.

По направлениям исследований геохимия делится на геохимию эндогенных (магматизм, метаморфизм, метасоматоз) и экзогенных процессов, геохимию осадкообразования, рудообразования, атмогеохимию, гидрогеохимию, биогеохимию, литогеохимию, геохимию мантии, геохимию земной коры, геохимию океана, прикладную геохимию, региональную геохимию, экологическую геохимию. Кроме того, существуют разделы геохимии, связанные с отдельными элементами и различными видами и типами полезных ископаемых: геохимия нефти и газа, геохимия свинца, геохимия золота, аналитическая геохимия, геохимия изотопов, ядерная геохимия, геохимия ландшафтов, геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. На стыке физической химии и геологии возникла физическая геохимия, изучающая физико-химические процессы и фазовые реакции.

Геохимию можно определить как науку комплексную, занимающую промежуточное положение между науками геологическими (минералогия, петрология, литология, учение о полезных ископаемых, гидрогеология, океанология) и химическими (неорганическая и физическая химия, химическая термодинамика, кристаллохимия, коллоидная химия). В вопросах исследования состава планеты геохимия соприкасается с астрономическими (космогония, метеоритика), физическими (радиология, ядерная геология, геофизика) и биологическими науками (биохимия, почвоведение, биогеохимия).

Важнейшим методологическим принципом геохимии является системный подход, при котором выделяются системы по уровню организации материи. В геохимии три их основных типа:

1. Абиогенные системы (косные), в которых протекают только процессы механической и физико-химической миграции. Это, например, магматические расплавы, гидротермальные системы или отдельные минералы и горные породы.

2. Биокосные системы, для которых характерно тесное взаимопроникновение живых организмов и неорганической материи. В этих системах определяющее значение имеет биогенная миграция. Примерами биокосных систем являются почва, кора выветривания, природный ландшафт, мировой океан, река. Самая крупная биокосная система – биосфера – область, населенная живыми организмами.

3. Техногенные системы с определяющим значением техногенной миграции. К ним относятся сферы деятельности человека, например, города, промышленные предприятия, разработки месторождений ископаемых, транспортные магистрали. В результате миграции вещества возникает геохимическая зональность, в этом случае система разделяется на отдельные зоны. Зональность бывает также разного порядка – от планетарной до региональной и зональности отдельного месторождения.

1.3. Методы изучения вещества в геохимии

Главными методами изучения вещества в геохимии являются инструментальные (физические и физико-химические), химические, экспериментальные и методы моделирования. Инструментальный и химический методы анализа наряду с биологическим являются основными методами изучения вещества в аналитической химии. Это наука, которая развивает теоретические основы химического анализа веществ и материалов и разрабатывает методы идентификации, обнаружения, разделения и определения химических элементов и их соединений, а также методы установления химического состава веществ.

Среди методов аналитической химии выделяют качественный анализ и количественный. Качетвенный анализ позоляет определить, в какой форме, какое вещество или какие вещества находятся в образце. Количественный анализ направлен на установление точного количества данного вещества (элементов, ионов) в образце.

Физико-химические методы служат для определения содержания элементов, изотопных отношений, для изучения распределения и форм нахождения элементов в горных породах, минералах и рудах. Для этого вещество проходит предварительную физическую или физико-химическую подготовку, после чего на него воздействуют температурой, потоком электронов, световым потоком или другим способом. При некоторой величине энергии воздействия вещество переходит в возбужденное состояние и производит различные типы вторичного излучения, характеристики которого отражают элементный состав вещества.

Среди физико-химических методов основными современными методами являются:

1. Рентгенофлуоресцентный анализ. В настоящее время это наиболее широко используемый метод для определения большого числа элементов. При его проведении на вещество воздействуют рентгеновским излучением. Возможности метода позволяют определять до 80 элементов при широком ряде концентраций от 100 % до нескольких г/т без перевода пробы в раствор, однако обычно определяют 10 петрогенных элементов и редкие Ba, Sr, Zr, Hf, Nb, Y. Для анализа петрогенных элементов пробу в состоянии пудры сплавляют в печах для однородности и получают тонкий диск. Для определения концентраций Ba, Sr, Zr, Hf, Nb, Y пробу исследуют в

порошковом виде. Навеска весом 2–6 г. Предел обнаружения $2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-4}$ мас. %.

2. Оптический атомный спектральный анализ. Порошковую пробу атомизируют, вещество переходит в возбужденное состояние и начинает излучать электромагнитную энергию с определенной длиной волны. Измеряют интенсивность спектральных линий, которая изменяется в зависимости от содержания относительной доли элемента в образцах. Этим методом определяют до 70 элементов одновременно. Главные преимущества этого метода перед другими методами заключаются в его экспрессности и в том, что пробу не нужно переводить в раствор. Из недостатков следует отметить низкую воспроизводимость результатов. Этот метод широко применяется для геохимического метода поисков месторождений, при этом недостаточная правильность не имеет большого значения на начальном этапе поисковых работ. Навеска ~50 мг. Предел обнаружения $10 \cdot 10^{-3}$ – $10 \cdot 10^{-4}$ мас. %.

3. Масс-спектрометрический анализ. Пробу переводят в раствор, ионизируют и пропускают через анализатор в изогнутой вакуумной трубке. Под действием постоянного магнитного поля ионы начинают двигаться по окружностям различного радиуса в зависимости от массы, что позволяет определять их раздельно. Массспектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) характеризуется очень низкими пределами обнаружения (до 0,01·10⁻⁶ мас. %), хорошей точностью и воспроизводимостью, что позволяет использовать ее для определения абсолютных концентраций широкого спектра микроэлементов. Навеска 25–100 мг.

4. Электронно-зондовый микроанализ (рентгеноспектральный микроанализ, микрорентгеноспектральный анализ, электроннозондовый рентгеноспектральный анализ) предназначен для определения элементов от бора до урана на поверхности минерала или силикатного стекла в «точке» – области размером несколько кубических микрометров. Этот метод почти не разрушает вещество и позволяет исследовать химический состав, зональность минералов, структуры распада, обнаружить микровключения одних фаз в других. Разрушение всё-таки наблюдается в том месте, где пучок электронов взаимодействует с приповерхностным участком образца глубиной обычно менее нескольких микрон, особенно, если анализировались минералы, содержащие натрий и воду. Аналитики так и говорят, что минерал «плавится». По принципу аналогичен рентгено-флуоресцентному методу, но образец возбуждается потоком электронов в пучке диаметром 12 мкм. Измеряется интенсивность вторичных рентгеновских лучей, длина волны которых характерна для каждого элемента. Предел обнаружения – 0,01 мас. %.

5. Ион-микропробный анализ (ионный зонд) так же, как и электронно-зондовый микроанализ предназначен для проведения локального химического анализа приповерхностных слоев твердых тел в ряду элементов от водорода до урана. Поверхность образца облучается точно сфокусированным потоком ионов кислорода (пучок диаметром около 20 мкм), который вызывает излучение вторичных ионов. Этот метод сочетает в себе точность и воспроизводимость масс-спектрометрии с разрешающей способностью электронно-зондового микроанализа. Предел обнаружения 1.10⁻⁶ мас. %, что позволяет определять элементы-примеси в минералах.

Одним из основных химических методов анализа аналитической химии является так называемая «мокрая химия» («мокрый анализ»), представляющий собой совокупностьтрадиционных методов определения состава вещества путём его последовательного химического разложения. Некоторые методы исследования вещества являются комплексными (физико-химические методы), например, разложение производится методами «мокрой химии», а измерение содержания компонента совершается инструментальными методами (оптическими, масс-спектрометрическими, электрохимическими, хроматографическими и др.). Однако у «мокрой химии» есть своё преимущество перед спектрометрическими методами: она позволяет путём проведения стандартизованных процедур (систематический анализ) напрямую определять состав и разные окислительные состояния элементов, таких как железо (Fe^{2+} , Fe^{3+}), сера и др. Преимущества и недостатки определения некоторых компонентов разными методами аналитической химии приведены в табл. 1.

Методы качественного химического анализа подразделяются на реакции в растворах и реакции сухим путём. В качественном химическом анализе применяются только такие реакции в растворах, которые легко воспринимаются человеческими органами чувств, причём момент появления реакции узнаётся по одному из следующих явлений: изменение окраски раствора, выделение газа, образование нерастворимого в воде осадка и др. Реакции сухим путём применяются в химическом анализе при так называемом предварительном испытании, при испытании осадков на чистоту, для поверочных реакций и при исследовании минералов. Важнейшие реакции этого рода состоят в испытании вещества в отношении летучести при нагревании, способности окрашивать несветящееся пламя газовой горелки, плавкости его при нагревании, способности к окислению и восстановлению.

Таблица 1

	Метод аналитической химии		
	Валовый		Локальный
Определяемый компонент	химический анализ	силикатный рентгено- флуорес- центный анализ	электронно- зондовый анализ
FeO	+	_	+
Fe ₂ O ₃	+	+	—
Сера сульфидная (весовой метод)	+	Сера в бед-	Cone of weg
Сера сульфатная (весовой метод)	+	ных рудах	Сера общая
Все породообразующие элементы O, Si, Ti, Al, Fe, Mg, Mn, Ca, Na, K, P и редкие элементы Li, Rb, Cs.	+	+	Все элементы, начиная с № 4 – Ве
Общее количество воды определяется при прокаливании до 1000 °С и обозна- чается как п.п.п. (потери при прокалива- нии). Сюда же будут входить СО ₂ и S	+	+	_
Вода поровая, которая удаляется при $T < 110$ °C, обозначается как H_2O^- и не включается в анализ	+	_	-
Вода кристаллическая, входящая в ре- шетку минералов и высвобождаемая при $T > 110$ °C обозначается как H_2O^+	+	_	_

Сравнение некоторых методов исследования вещества

Примечание: «+» – компонент, определяется указанным методом, «–» – компонент не определяется указанным методом.

Для производства количественного анализа можно применять два различных метода: весовой и объемный. При весовом методе определяемые тела выделяются в виде нерастворимых или трудно растворимых соединений известного химического состава, и определяется их вес, на основании которого можно найти количество искомого элемента вычислением. При объёмном анализе измеряются объёмы титрованных (содержащих определённое количество реактива) растворов, употребляемых для анализа. Кроме того, различается ещё ряд специальных методов количественного химического анализа: электролитический, основанный на выделении отдельных металлов электролизом; колориметрический, в котором сравнивается интенсивность окраски данного раствора с окраской раствора определённой крепости; органический анализ, основанный на сжигании органического вещества в углекислый газ (CO₂) и воду (H₂O) и в определении по количеству их относительного содержания в веществе углерода и водорода; газовый анализ, состоящий в определении некоторыми специальными методами качественного и количественного состава газов или их смеси.

Методы гравиметрического (весового) количественного химического анализа бывают двух типов: метод прямого анализа и метод непрямого (косвенного) анализа. В первом случае подлежащая определению составная часть выделяется в виде какого-либо нерастворимого соединения, и определяется его масса. Косвенный анализ основан на том, что два или несколько веществ, подвергающихся одной и той же химической обработке, претерпевают неодинаковое изменение их веса.

Среди объёмных методов химического анализа выделяют:

1. Титриметрический анализ – метод количественного анализа, основанный на измерении объёма раствора реактива точно известной концентрации, расходуемого для реакции с определяемым веществом.

2. Анализ электролизом, основанный на способности электрического тока при прохождении через растворы солей разлагать их с выделением металлов на катоде. С помощью этого метода можно выделять многие металлы в отдельности из смеси их солей в растворе с большой точностью и полнотой.

3. Колориметрические методы – это методы количественного определения содержания веществ в растворах либо визуально, либо с помощью приборов, таких как колориметры. Колориметрические методы основываются на сравнении интенсивности окраски исследуемого раствора, изучаемого в пропущенном свете, с окраской эталонного раствора, содержащего строго определённое количество этого же окрашенного вещества, или же с дистиллированной водой.

Экспериментальные методы, используемые в геохимии, позволяют воспроизвести природный процесс и поведение химических элементов в лабораторных условиях, но имеют ограниченные возможности при модельных построениях.

Методы моделирования применяются для изучения поведения элементов в геологических объектах. Среди них выделяют:

1. Методы с использованием различного рода диаграмм (бинарных, тройных, спайдердиаграмм), которые дают возможность на качественном уровне описывать модели образования и эволюции природных систем.

2. Термодинамическое и физико-химическое моделирование природных систем и процессов. Эти методы позволяют определить температуру, давление, количественно описать поведение элементов в различных геологических процессах, например при растворении веществ, при выплавлении и кристаллизации расплавов.

3. Методы кристаллохимии, которые применяются для изучения условий вхождения элементов в кристаллические решетки минеральных фаз, объяснения закономерностей распределения в них микроэлементов, оценки изоморфизма и форм нахождения элементов.

1.4. Основные метрологические параметры

При проведении аналитических исследований и при интерпретации данных используются следующие важнейшие понятия, харатеризующие полученные результаты:

Точность – качество анализа, отражающее близость его результатов к истинному значению определяемой величины.

Правильность – качество анализа, отражающее близость к нулю систематических погрешностей в его результатах.

Воспроизводимость – качество анализа, отражающее близость друг к другу результатов, полученных в одинаковых или различных условиях.

Систематическая погрешность – составляющая погрешности анализа, остающаяся при повторении анализа постоянной или закономерно изменяющейся.

Систематическое расхождение – достоверное отличие результатов анализа, выполненных одним методом (в одной лаборатории), в ту или иную сторону от результатов анализа, выполненных другим методом (в другой лаборатории).

Систематическая погрешность может быть независимой или зависимой от измеряемой величины. Если систематическая погрешность постоянна по абсолютной величине, то она называется аддитивной, если она постоянна по относительной величине – мультипликативной. Аддитивная систематическая погрешность, как правило, обусловлена ошибками учёта фона (холостого опыта) и оказывается доминирующей при анализе проб с низкими концентрациями определяемых элементов (характерна для обычных геохимических исследований).

Мультипликативная систематическая погрешность, как правило, обусловлена ошибками градуировки измерительной установки и имеет практическое значение при анализе проб со средними и высокими концентрациями определяемых элементов.

При массовых геохимических исследованиях анализы проб по какому-либо участку выполняются в большинстве случаев не одновременно. В этом случае характеристикой случайных погрешностей является *погрешность воспроизводимости*, которая определяется на основе расхождений результатов анализа проб при первичных и повторных определениях, сдвинутых друг от друга во времени.

Порог чувствительности (предел обнаружения) – минимальная концентрация элемента, обнаруживаемая в данных условиях анализа с принятой доверительной вероятностью.

1.5. Практическое применение геохимии

Геохимические исследования применяются при решении задач геологии, геодинамики, петрологии, минералогии и выяснения закономерностей формирования полезных ископаемых. Практическое применение геохимии связано с развитием следующих ее направлений:

1. Геохимия геопроцессов и пород как составляющая часть металлогенического анализа и прогноза месторождений полезных ископаемых.

2. Геохимия изотопов радиоактивных элементов как основа геохронологии и индикатор процессов, позволяющих распознавать источники вещества, первичную природу геологических тел и геодинамические режимы формирования древних комплексов и серий пород.

3. Рудная геохимия и ее раздел, называемый геохимические методы поисков полезных ископаемых. Важнейшими понятиями в этом разделе являются *геохимическое поле, геохимическая аномалия, геохимический фон, первичные и вторичные ореолы рассеяния.*

4. Геохимия в вопросах экологии и охраны окружающей среды в связи с деятельностью человека. При изучении и оценке техногенеза возникли новые понятия, такие как техногенная миграция, техногенные геохимические аномалии, техногенные ореолы рассеяния, техногенные барьеры.

5. Геохимия минералов как важнейшая часть технологической минералогии и как метод определения источников драгоценных и поделочных камней и металлов, который используется в криминалогии и криминалистике при установлении месторождений и заводов-производителей.

1.6. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых

Основной целью геологических работ, в том числе и фундаментальных, является определение условий и механизмов образования месторождений полезных ископаемых и обеспечение промышленности запасами минерального сырья. Ресурсы и запасы полезных ископаемых подсчитываются по результатам поисковых, разведочных и эксплуатационных работ, выполненных в процессе их изучения и промышленного освоения. Поисковые и оценочные работы осуществляются комплексным применением геологических, геофизических и геохимических исследований, в том числе с применением горных работ и бурения. Важная роль принадлежит геохимическим методам поисков и разведки месторождений полезных ископаемых на всех стадиях геологоразведочного процесса, но на поисковой стадии он является практически незаменимым. Значение геохимических методов поисков будет увеличиваться для сокращения дорогостоящих горных и буровзрывных работ и вследствие увеличения доли сложных или «труднооткрываемых» месторождений. К таковым относятся месторождения, имеющие ряд особенностей:

1. Месторождения, имевшие выход на дневную поверхность, но затем перекрытые молодыми рыхлыми отложениями.

2. Месторождения, рудные тела которых совершенно не затронуты процессами поверхностного выветривания, но верхние части их первичных геохимических ореолов выходят на дневную поверхность.

3. Месторождения, первичные и вторичные минералы руд которых легко поддаются физическому и химическому выветриванию и не образуют видимых ореолов. 4. Месторождения, рудные тела которых визуально не отличаются от вмещающих безрудных пород.

Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых основаны на на четырех важнейших принципах геохимии:

1. Повсеместное распространение химических элементов во всех геосферах подтверждается результатами анализа химического состава различных минералов, горных пород или искусственных материалов, определяющих в них содержания самых различных элементов не свойственных их основному составу. Даже в оптически прозрачном монокристалле горного хрусталя можно обнаружить содержания элементов, не предусмотренных канонической формулой минерала SiO₂. Всеобщая распространенность элементов характеризуется цифрами их кларков или средними содержаниями химических элементов в доступных для исследования геосферах. Кларки большинства химических элементов, важных для промышленности, оцениваются только тысячными или миллионными долями процента.

2. Непрерывная миграция (перемещение) элементов во времени и в пространстве проходит в различных масштабах от глобальных тектоно-магматических до тончайших реакций на уровне отдельных клеток в живом веществе. Различия химических элементов по миграционной способности приводят к их дифференциации и к возникновению природных образований с различными количественными соотношениями между элементами. Процессы концентрации и рассеяния химических элементов взаимосвязаны и взаимно противоположны, а в случае преобладания первого могут приводить к образованию месторождений полезных ископаемых.

3. Многообразие видов и форм существования элементов в природе приводит к возникновению значительного множества природных химических соединений, смесей и растворов и, соответственно, может существенно отличаться по способности к концентрации или рассеянию. Адекватная оценка этого параметра дает возможность выбора методов и средств исследования состава геохимических проб при поисковых, оценочных или исследовательских работах.

4. Преобладание рассеянного состояния элементов над концентрированным, особенно для рудообразующих элементов с учетом многообразия видов и форм их существования, объясняет относительную редкость месторождений полезных ископаемых, даже имеющих в своем составе распространенные элементы. Развитие геохимических методов поисков шло последовательно и зачастую имеет глубокую и насыщенную историю. Создание современных геохимических методов поисков рудных месторождений началось с разработки *физико-химического метода* поисков Н. И. Сафроновым в 1931–1932 гг., когда были успешно проведены первые полевые работы с использованием этого метода в разных рудных районах страны. В результате были открыты рудные месторождения, в том числе оловорудное Валькумей, на базе которого возник г. Певек.

Исследования с целью поиска месторождений полезных ископаемых ведутся методом геохимических съемок, основанных на систематической оценке содержаний химических элементов по заранее выбранным профилям и разрезам. В зависимости от опробуемого вещества и зональности объекта исследований выделяют литохимические по первичным и вторичным ореолам и потокам рассеяния, гидрохимические и атмохимические, биогеохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. При литохимических поисках опробованию подвергают горные породы и продукты их выветривания на поверхности и в горных выработках, почвы. При гидрохимических поисках анализируются поверхностные и подземные воды. Атмохимические поиски ведутся по подземной и приповерхностной атмосфере. Биогеохимические поиски проводятся при изучении химического состава растений или их частей (листьев, веток, корней). Термобарогеохимический метод основан на оценке распределения и условий декрепитации флюидных включений в минерализованных зонах.

Подробнее о миграции, факторах и формах концентрации и рассеяния будет рассказано в главе 4.

ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ГЕОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ

2.1. Строение атомов. Характеристики атомов и ионов, определяющие свойства их соединений

В модели строения атомов принимается, что атомы состоят из ядра и электронов (точнее электронного облака) (рис. 5, *a*, *б*). В ядре сосредоточена основная масса атома, оно состоит из нуклонов (протонов и нейтронов) с массами, примерно равными 1 а.е.м. (атомная единица массы, дальто́н или углеродная единица) или 1/12 массы атома углерода.



Рис. 5. Строение атома гелия:

а – субатомные частицы (электроны, протоны и нейтроны) изображены вне масштаба;
б – реальное сооотношение размера электронной оболочки атома гелия и его ядра; фм (ферми) – внесистемная единица измерения длины и расстояния в физике элементарных частиц, равная 1 · 10⁻¹⁵ м (фемтометр)

Протон – положительная частица с зарядом, равным заряду электрона, но противоположным по знаку, нейтрон имеет массу, близкую к массе протона, но не имеет заряда. Электроны легче протона в 1836 раз, а нейтрона – в 1839 раз. Масса электрона – $9,11\cdot10^{-31}$ кг, масса нейтрона – $1,6749\cdot10^{-27}$ кг, масса протона – $1,6726\cdot10^{-27}$ кг. Электроны располагаются по электронным оболочкам, которые формируют электронное облако. В электронейтральном атоме число электронов равно числу протонов.

Количество протонов обозначается числом Z и называется атомным (или порядковым) номером. Количество нейтронов обозначается числом N. Сумма протонов Z и нейтронов N характеризуется числом A и называется массовым числом (или атомной массой): A = Z + N. Для краткой записи используют символы, например ¹⁴C, где A = 14.

Например:

 1 H – лёгкий изотоп водорода, у которого нет нейтрона, но есть один протон, поэтому его массовое число равно 1: A = 1 + 0 = 1;

 2 H – изотоп водорода, у которого один протон и один нейтрон, его массовое число равно 2: A = 1 + 1 = 2;

 3 H – тяжёлый изотоп водорода, у которого один протон и два нейтрона, его массовое число равно 3: A = 1 + 2 = 3.

Основные понятия химии:

1. Атом – мельчайшая, химически неделимая, электронейтральная частица вещества.

2. Атомы объединяются в молекулы путем образования химических связей.

3. Молекула – устойчивая частица, состоящая из нескольких атомов.

4. Главная движущая сила образования молекулы из атомов – уменьшение общей энергии.

5. Молекулы имеют геометрическую форму, характеризующуюся расстояниями между атомами и углами между связями.

6. Вещество – любая совокупность атомов, молекул, ионов (заряженных частиц).

Различают вещества: индивидуальные (чистые), смеси (воздух, бензин, морская вода и т. д.), простые, сложные (химические соединения).

Все вещества состоят из атомов, но не все – из молекул. Вещества бывают молекулярного (95 %) (рис. 6) и немолекулярного строения (5 %) (рис. 7).



Рис. 6. Молекулы воды в различных агрегатных состояниях: *а* – газообразном; *б* – жидком; *в* – твёрдом



Рис. 7. Пример вещества немолекулярного строения. Кристаллическая структура минерала галита, состоящая из чередующихся в пространстве катионов Na⁺ и анионов Cl⁻

В структуре минералов ионы и ионные комплексы соединяются при помощи связей различного типа. Различают три крайних типа межатомной связи – ковалентную, ионную и металлическую. Между молекулами могут возникать слабые вандерваальсовы силы взаимодействия.

Ковалентная связь не сопровождается отдачей или приобретением электронов. Этот тип связи осуществляется, когда электроны спариваются и получают возможность одновременно находиться в поле каждого атома. Коваленную связь образуют атомы с близкими и относительно высокими значениями электроотрицательности. Различают ковалентную полярную и ковалентную неполярную связь. Ковалентная неполярная связь (рис. 8, *a*) присуща для соединений атомов одного и того же элемента (H_2 , O_2 , N_2). Ковалентная полярная связь характеризуется тем, что электронное облако, образованное ковалентными спаренными элетронами, сдвигается к атому с большей электроотрицательностью, например в молекулах H_2O , HCl (рис. 8, δ). Ковалентная связь характерна для жидких и газообразных веществ и менее характерна для кристаллических. Преимущественно ковалентной связью характеризуются сульфиды и родственные им соединения As, Sb, Te, а также соединения неметаллов (графит, алмаз). Способность атомов к образованию связей такого типа называется ковалентностью.



а – ковалентной неполярной; *б* – ковалентной полярной; *в* – ионной межатомной [Averill, Eldredge, 2011]

Ионная связь представляет собой такой тип связи, при котором происходит потеря или приобретение электронов атомами. Ионная связь – это крайний случай полярной ковалентной связи. Атом, присоединяющий к себе электроны, называется анионом, атом, который отдает их – катионом. Энергия, необходимая для отрыва электрона от нейтрального атома называется *потенциалом ионизации*. Наибольшие потенциалы ионизации имеют атомы благородных газов He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, поэтому они инертны. Энергия, необходимая для притяжения электрона нейтральным атомом, называется электроотрицательностью (ЭО). По определению Л. Полинга, электроотрицательность – способность атома в молекуле притягивать к себе электроны (рис. 9). Ионная связь – очень прочная химическая связь, образующаяся между атомами с большой разностью (>1,5 по шкале Полинга) электроотрицательностей, при которой общая электронная пара переходит преимущественно к атому с большей электроотрицательностью (рис. 8, *в*). Ионная связь характерна для соединений атомов различных элементов, преобладает в оксидах и силикатах.

Рассмотрим способ образования ионной связи на примере хлорида натрия (NaCl). Для завершения энергетического уровня атому натрия легче отдать один электрон, чем присоединить семь, а атому хлора легче присоединить один электрон, чем отдать семь. При химическом взаимодействии атом натрия полностью отдает один электрон, а атом хлора принимает его. Между ионами натрия и хлора возникают силы электростатического притяжения, в результате чего образуватся соединение NaCl.



Рис. 9. Значения относительной электроотрицательности (по Полингу) [https://vi.kisspng.com/kisspng-82jeyt/preview.html]

Металлическая связь характерна для атомов с близкими, но относительно низкими значениями электроотрицательности. Она проявляется в том, что атомы металла для соединения используют свои собственные электроны. Атом отдает часть электронов, которые принадлежат одновременно всем атомам и свободно перемещаются между ними в виде электронного газа. При этом каждый атом стремится окружить себя максимальным количеством электронов. Эта связь типична для самородных металлов (Cu, Fe, Ag, Au, Pt).

В вандерваальсовых связях действуют силы, которые проявляются при поляризации молекул и формировании диполей. Молекулы при своем сближении определенным образом ориентируются в пространстве, отталкиваясь друг от друга одноименно заряженными частями и притягиваясь разноименными частями диполей. Примеры вандерваальсовых связей: сцепление частиц малых астероидов кольца́ Сатурна; способность гекконов взбираться по гладким поверхностям, например, по стеклу.

Вид связи определяется электроотрицательностью. Между отдельными видами связи существуют переходы (рис. 10), и подавляющее число химических соединений обладает промежуточными видами и несколькими типами связи.



Рис. 10. Сравнение ковалентной и ионной связи. С увеличением разности ЭО общее электронное облако все сильнее смещается к более электроотрицательному атому (из курса лекций Еремина Вадима Владимировича, химический факультет МГУ)

Атомный радиус – расстояние между атомным ядром и самой дальней стабильной электронной оболочкой этого атома. В зависимотси от типа химической связи между атомами различают ковалентные, металлические, ионные атомные радиусы. Радиусы атомов измеряются в нанометрах (1 нм = $1 \cdot 10^{-9}$ м).

Ионные радиусы – радиусы элементов в соединениях с ионным типом связи. Ионным радиусом называется минимальное расстояние в ангстремах, на которое центр сферы данного иона (катиона) может приблизиться к поверхности сферы соседнего иона (аниона). Ионные радиусы меняются в зависимости от положения элемента в Периодической системе по следующим схемам:

1. Уменьшаются в рядах слева направо с увеличением заряда или валентности (например, в третьем ряду от Na к Mg, Al, Si).

2. Увеличиваются в пределах групп сверху вниз с ростом порядкового номера (например, в первой группе от Li к Na, K, Rb, Cs), что, в свою очередь, связано с увеличением числа электронных оболочек атомов (рис. 11). Таким образом, наблюдается близость величин ионных радиусов по направлению диагонали, проходящей слева сверху направо вниз в таблице Менделеева (например, такие пары, как Li – Mg, K – Ba), что объясняет механизмы изоморфных замещений и имеет важнейшее значение для геохимии. Данный факт впервые в 1931 г. отметил А. Е. Ферсман. Особую группу составляют лантаноиды и актиноиды. В них в результате эффекта, именуемого лантаноидным сжатием, ионные радиусы уменьшаются с ростом порядкового номера.

Валентность – количество электронов, отданных или присоединенных атомом при образовании химической связи. В общем случае при потере электрона ионный радиус уменьшается по сравнению с атомным радиусом. Поэтому размер катионов меньше, чем размер анионов (рис. 12). В пределах периодической системы валентность отвечает номеру группы и в периодах слева направо радиусы катионов уменьшаются. Радиусы анионов меняются незначительно.

Одним из параметров, характеризующих подвижность элементов при наличии флюидной фазы, является соотношение между валентностью *z* и ионным радиусом элемента *r*, называемое ионным потенциалом Картледжа *z* / *r* (рис. 13).



Рис. 11. Относительные радиусы: *а* – атомные радиусы; *б* – ионные радиусы (по: [Atkins, 2013])



Рис. 12. Сравнение размера катиона и аниона с нейтральным атомом: *а* – нейтральный атом и катион натрия; *б* – нейтральный атом и катион фтора (по: [Atkins, 2013])

Нейтральный атом натрия состоит из ядра, содержащего 11 протонов и окруженного 11 электронами (рис. 12, *a*). Когда атом теряет 1 электрон, то остальные 10 электронов уравновешивают только 10 протонов, а полученный ион (справа) имеет один общий положительный заряд. Нейтральный атом фтора (слева) состоит из ядра, содержащего 9 протонов и окруженного 9 электронами (рис. 12, *б*). Когда атом приобретает 1 электрон, то 9 протонов уравновешивают только 9 электронов, а полученный ион (справа) имеет один общий отрицательный заряд



Рис. 13. Соотношение валентности и ионного радиуса элементов (по: [Хендерсон, 1985])

Для иллюстрации относительного соотношения величины некоторых элементарных частиц, атомов и молекул необходимо привести их абсолютные размеры к одному, но увеличенному масштабу. Например, если мы представим себе электрон размером с шарик диаметром 1 см, то самый маленький по размерам атом гелия, состоящий из двух протонов, двух нейтронов и двух электронов, будет иметь диаметр 320 км, т. е. расстояние от Иркутска до Улан-Удэ по прямой. При этом самый крупный атом цезия, имеющий более 130 нуклонов в ядре и 55 электронов, будет иметь размер 2250 км.

Соотношение размеров некоторых элементарных частиц, а	атомов
и молекул с окружающим миром	

Объект	Размер абсолютный	Размер относительный		
	М	СМ	М	КМ
Размер электрона	1·10 ⁻¹⁸	1	0,01	
Размер протона или нейтрона	1,8·10 ⁻¹⁵	1800	18	
Средний размер ядер атомов	10·10 ⁻¹⁵	10 000	100	
Размер атома гелия	32·10 ⁻¹²	32 000 000	320 000	320
Размер атома водорода	1·10 ⁻¹⁰	100 000 000	1 000 000	1000
Размер атома цезия	225·10-12	225 000 000	2 250 000	2250
Типичный размер молекул	1·10 ⁻⁹	1 000 000 000	10 000 000	10 000
Ионный потенциал – способность создавать электростатическое поле и притягивать общие электронные пары. Элементы с низкими и высокими значениями z/r являются наиболее подвижными в водных растворах, а с промежуточными – инертными. Низкими значениями z/r обладают сильные катионы – щелочные и щелочноземельные металлы, высокими – галогены и элементы, образующие кислородные анионы, а промежуточными – амфотерные элементы.

Координационное число – число атомов или ионов, расположенных в непосредственной близости вокруг рассматриваемого атома или иона в структуре соединения.

2.2. Классификация В. М. Гольдшмидта

В зависимости от цели в геохимии используется ряд принципов группировки элементов. Существуют классификации Вашингтона, Вернадского, Гольдшмидта, Ферсмана, Заварицкого. Наиболее широко используется классификация, предложенная норвежским геохимиком В. М. Гольдшмидтом.

В ее основу положены следующие характеристики:

1. Распределение элементов между различными фазами метеоритов: металлической, сульфидной, силикатной в соответствии с их относительным сродством к Fe, S и O.

2. Строение электронных оболочек.

В классификации Гольдшмидта (рис. 14) выделяются 4 группы элементов:

1. Сидерофильные (обладают сродством к железу) – характеризуются высокой плотностью и тугоплавкостью, концентрируются в металлической фазе метеоритов. Это переходные элементы VIII группы и некоторые их соседи. К ним относятся Fe, Co, Ni, образующие сплавы с железом, все платиноиды (Ru, Rh, Pd, Pt, Re, Os, Ir), а также Мо. Сидерофильные элементы часто находятся в самородном состоянии, формируют внутреннее ядро Земли.

2. Халькофильные (любящие медь) – участвуют в сульфидной фазе метеоритов. Это элементы побочных подгрупп I–II и главных подгрупп III–VI групп периодической системы с 4-го по 6-й период, а также S. Наиболее известны Cu, Zn, Pb, Hg, Sn, Bi, Au, Ag. Сидерофильные элементы Ni, Co, Mo также могут проявлять халько-фильные свойства при высокой концентрации серы. Эти элементы

проявляют склонность образовывать природные соединения с серой и ее аналогами Se и Te, также проявляют сродство с As. Легко переходят в самородное состояние. Железо в восстановительных условиях может иметь сродство к сере с образованием сульфида FeS₂. На долю всех халькофильных элементов приходится всего 0,046 % массы земной коры, но из-за способности накапливаться в определённых условиях они образуют рудные месторождения, среди которых доминируют гидротермальные жильные. В осадочных породах сульфиды ряда элементов (меди, свинца, цинка и частично серебра) образуют стратиформные (пластовые) рудные залежи. Одним из наиболее известных месторождений такого типа является Холоднинское месторождение полиметаллических руд, локализованное в пределах южного обрамления Сибирской платформы.

3. Литофильные (любящие камень, имеющие сродство к кислороду) – участвуют в силикатной фазе метеоритов. Обладают сродством к силикатным минералам и расплавам. Элементы, составляющие около 93 % массы земной коры и около 97 % массы солевого состава океанической воды. Они располагаются на убывающих участках кривой атомных объёмов. Это самая многочисленная группа, которая объединяет 54 элемента (в том числе С, петрогенные Si, Al, Mg, Ca, Na, K, элементы семейства железа Ti, V, Cr, Mn, редкие Li, Be, B, Rb, Cs, Sr, Ba, Zr, Nb, Ta, лантаноиды и актиноиды). Яркой геохимической характеристикой литофильных элементов, является то, что они трудно восстанавливаются до элементарного состояния, преимущественно парамагнитны и имеют низкую плотность соединений (от 2·10³ до 4·10³ кг/м³). В природе подавляющая масса этих элементов входит в состав силикатов, но также широко распространены их оксиды, галогениды, карбонаты, сульфаты, фосфаты. В модели строения Земли литофильные элементы концентрируются в коре и мантии.

4. Атмофильные: H, N, инертные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) – всего 8 элементов, выделяются в газовую фазу и накапливаются в атмосфере. В природе для них характерно газообразное состояние. Большинство из них имеет атомы с заполненной электронной внешней оболочкой, располагаются в верхних частях кривой атомных объёмов; преимущественно диамагнитны. Для большинства (кроме водорода, близкого к литофильным элементам) характерно нахождение в природе в элементарном состоянии. Эти элементы участвуют в составе матрикса хондритов и формируют атмосферу Земли.



Рис. 14. Периодическая система и геохимическая классификация Гольдшмидта

2.3. Элементы петрогенные, редкие, рассеянные, когерентные, некогерентные, HFSE, LILE, REE+Y

В геохимии элементов важное значение имеют их концентрации, формы нахождения, способность концентрироваться в решетках минералов и степень мобильности при выветривании. По различным сочетаниям этих характеристик в геохимии выделяются следующие их группы:

1. *Петрогенные* (породообразующие, главные) элементы с высокими концентрациями. К ним относятся O, Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P. Эти элементы формируют кристаллическую решетку минералов. Катионы обычно выражаются в виде окислов, содержания которых изменяются в пределах от 0,01 мас. % (для оксида фосфора) до 78 мас. % (для оксида кремния).

2. *Редкие* (второстепенные) микроэлементы с концентрациями не более 0,01 мас. %. К ним относятся все оставшиеся элементы периодической системы.

3. *Рассеянные* микроэлементы, которые не образуют собственных минералов. Это Rb, Ga, Ge, In, Ra.

Понятия когерентные и некогерентные элементы применяются для характеристики магматического процесса.

Когерентными или совместимыми называются элементы, которые преимущественно накапливаются в минеральных фазах, а не в сосуществующем расплаве вследствие того, что они кристаллохимически близки к петрогенным и изоморфно входят в структуру их минералов.

Некогерентными или несовместимыми называются элементы, которые преимущественно накапливаются в расплаве по мере кристаллизации твёрдых фаз, поскольку они обладают слишком большими или малыми величинами ионных радиусов и/или зарядов и по этой причине не могут войти в кристаллическую решетку минералов (рис. 15).

Для количественной оценки степени когерентности/ некогерентности используют коэффициент распределения *Кр*, который равен отношению концентраций элемента в твердой и жидкой фазах:

Кр = концентрация в минерале / концентрация в расплаве.



Рис. 15. Примеры изоморфизма совместимых и несовместимых элементов (по: [Railsback, 2001])

Соответственно для когерентных Kp > 1, для некогерентных Kp < 1. Кр зависит от температуры, давления, состава расплава (в частности от концентрации в нем SiO₂, щелочных элементов и воды). Однако при постоянстве этих параметров, т. е. в одной и той же магматической системе, Kp является константой. Величины коэффициентов распределения позволяют оценивать поведение элементов при плавлении магматических источников (исходных субстратов) или кристаллизации расплава. Общей и главной закономерностью является обогащение расплавов некогерентными и обедненение когерентными элементами относительно источника или кристаллизующихся фаз. Методы оценки Кр основаны на определении концентраций элементов во вкрапленниках и стекле (или основной массе) вулканитов, термодинамических расчетах и экспериментальных измерениях при высоких температурах.

Среди некогерентных элементов выделяются следующие подгруппы (рис. 16): 1. LILE (Large Ion Lithophile Elements) –крупноионные литофильные элементы K, Rb, Cs, Ba, Li, Sr. Они обладают низким зарядом (+1, +2) и большим радиусом, который препятствует их вхождению в решетку большинства силикатов и алюмосиликатов. Поэтому они относятся к наиболее несовместимым элементам. Мобильны при выветривании, так как растворимы в водных растворах.

2. HFSE (High Field Strength Elements) – высокозарядные элементы или элементы с высокой силой поля Y, Sc, Th, U, Pb, Zr, Hf, Ti, Nb, Ta. Они имеют высокий заряд (+4, +5) и малый радиус. Не растворяются в воде (гидрофобные), инертны при выветривании.

3. **REE+Y (Rare Earth Elements)** – редкоземельные элементы и близкий к ним по своим параметрам иттрий. Для них характерны большой заряд (+3) и радиус. Инертны при выветривании.



Рис. 16. Диаграмма ионный радиус – ионный заряд (валентность) для элементов примесей: ионный потенциал (отношение заряд/радиус), равный 2, разделяет поля крупноионных литофилов (LIL) и высокозарядных элеменов (HFSE) [Интерпретация геохимических данных, 2001]

ГЛАВА 3. ИЗОМОРФИЗМ – ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ФАКТОР ПОВЕДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

3.1. Определение и типы изоморфизма. Эмпирические правила зоморфизма В. М. Гольдшмидта

Явление изоморфизма известно более 150 лет. Впервые о нем писал И. Фукс (1774–1856) в 1815 г. Изоморфизму была посвящена диссертация Д. И. Менделеева, который выделял триады элементов: Cl – Br – I, S – Se – Te, Ca – Sr – Ba, впоследствии помещенные им в одни и те же группы в Периодической системе. Понятие изоморфизма было введено в 1819 г. Э. Митчерлихом (1794–1863) как появление одинаковых кристаллических форм при взаимозамещении одинакового числа атомов, связанных одинаковым образом.

В геохимии под изоморфизмом понимается замещение элементов (атомов, ионов) в кристаллической структуре минералов.

В зависимости от степени замещения изоморфизм может быть совершенным и несовершенным. Совершенный изоморфизм – непрерывное замещение во всем диапазоне изменения состава с образованием твердых растворов. Пример: группа оливина – (Mg, Fe)₂(SiO₄). В ней состав варьирует от форстерита Mg₂(SiO₄) до фаялита Fe₂(SiO₄), точный состав любого оливина может быть представлен в виде пропорции этих конечных членов, например в виде Fo₈₅Fa₁₅. То же в ряду энстатит Mg₂(Si₂O₆) – ферросилит Fe₂(Si₂O₆). *Несовершенный изоморфизм* – замещение ограничено. Пример: замещение в ряду энстатит Mg₂(Si₂O₆) – диопсид CaMg(Si₂O₆) происходит только при очень высокой температуре, близкой к температуре плавления.

В зависимости от валентности замещаемых ионов выделяется изовалентный и гетеровалентный изоморфизм. Изовалентный – замещаются ионы равной валентности. Например, $Mg^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ (оливины, пироксены, амфиболы, слюды, гранаты, шпинели), $Na^+ \leftrightarrow K^+$ (альбит Na(AlSi₃O₈) – ортоклаз K(AlSi₃O₈)), Al³⁺ \leftrightarrow Fe³⁺ (гранаты), $Al^{3+} \leftrightarrow Cr^{3+}$ (шпинели). *Гетеровалентный* – замещаются ионы с разной валентностью с обязательным условием компенсации зарядов.

Примеры изоморфизма:

1) пары ионов в эквивалентной позиции в ряду Fe₂O₃ – FeTiO₃;

2) пары ионов в разных структурных позициях в ряду альбит Na(AlSi₃O₈) – анортит Ca(AlSi₂O₈), диопсид CaMg(Si₂O₆) – эгирин NaFe(Si₂O₆), в авгите – $2Al^{3+} \leftrightarrow Mg^{2+} + Si^{4+}$,

3) выравнивание баланса за счет неодинакового числа атомов в цеолитах $2K^+ \leftrightarrow Ba^{2+}$, $2Na^+ \leftrightarrow Ca^{2+}$,

4) гетеровалентный изоморфизм с внедрением в роговых обманках $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+} + Na^+$, ион большей валентности замещается на два, один из которых занимает свободные пустоты в кристалле, входя в междоузлия. Примеры типов изоморфизма для некоторых минералов даны в табл. 2.

В. М. Гольдшмидтом были сформулированы основные эмпирические правила изоморфизма. Ниже приведена общая формулировка этих правил и оригинальная Гольдшмидта (в скобках) применительно к изоморфным замещениям в процессе магматической кристаллизации:

Правило 1. Изоморфные смеси образуются в широких пределах при Т, далёких от Т плавления, если *радиусы взаимозамещающихся структурных единиц различаются не более чем на 15 %* (от меньшей величины). (Если два иона имеют одинаковые радиусы и заряды, то они войдут в кристаллизующийся минерал с равной легкостью, редкий элемент замаскирован минералообразующим элементом). Пример: Hf – примесный элемент, замаскированный цирконием в цирконе.

Правило 2. Ион с меньшим радиусом будет входить в общую кристаллическую структуру легче, чем ион с большим радиусом в той же структурной позиции, а не наоборот. Пример: Na¹⁺ $(1,02) \rightarrow K^{1+}$ (1,38). (Если два иона имеют близкие, но не равные радиусы и одинаковые заряды, то менее крупный ион будет предпочтительнее концентрироваться в ранних генерациях кристаллизующегося минерала.) Пример: K¹⁺ (R = 1,38 Å) входит в структуру калиевых полевых шпатов ранних генераций, в то время как Rb¹⁺ (R = 1,52 Å) в калиевых полевых шпатах поздних генераций начинает замещать K¹⁺ (R = 1,38 Å).

Таблица 2

	Исходная формула	Схема замещения	Тип изоморфизма					
Минерал			По валентности замещаемых ионов	По числу замещающих атомов	По степени совершенства	Конечная формула	Минерал	Твёрдый раствор
Магнезит	MgCO ₃	$Mg^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$	Изовалентный	Двухатомный	Совершенный полный	FeCO ₃	Сидерит	Замещения
Корунд	Al ₂ O ₃	$Al^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$	Изовалентный	Двухатомный	Несовершенный	$(Al,Cr)_2O_3$	Рубин	Замещения
Сфалерит	ZnS	$3Zn^{2+} \rightarrow 2In^{3+}$	Гетеровалентный	Многоатомный	Несовершенный	(Zn,In)S	Клеофан	Вычитания
Кварц	SiO ₂	$\mathrm{Si}^{4+} \rightarrow \mathrm{Fe}^{3+} \mathrm{Na}^{1+}$	Гетеровалентный	Многоатомный	Несовершенный	(Si,Na,Fe)O ₂	Аметист	Внедрения
Анортит	$Ca(Al_2Si_2O_8)$	$Ca^{2+}Al^{3+} \rightarrow Na^{1+}Si^{4+}$	Гетеровалентный	Многоатомный	Совершенный	Na(AlSi ₃ O ₈)	Альбит	Замещения
Диопсид	CaMg(Si ₂ O ₆)	$Ca^{2+}Mg^{2+} \rightarrow Na^{1+}Fe^{3+}$	Гетеровалентный	Многоатомный	Совершенный полный	NaFe(Si ₂ O ₆)	Эгирин	Замещения

Примеры типов изоморфизма

Правило 3. При гетеровалентном изоморфизме *ион с большим зарядом входит в кристалл легче*, чем ион с меньшим зарядом в той же структурной позиции. (Если у двух ионов одинаковые радиусы, но различные заряды, то ион с более высоким зарядом будет предпочтительнее концентрироваться в ранних генерациях кристаллизующегося минерала. Примесный элемент с более высоким зарядом захвачен структурой, а ион с меньшим зарядом допущен в структуру.) Пример: захват Ba²⁺ (R = 1,35 Å) на место K¹⁺ (R = 1,38 Å) в калиевом полевом шпате.

Правило равенства радиусов не является универсальным. Известные пары с одинаковыми радиусами, но никогда не обнаруживающие изоморфные смеси, включают: Na^{1+} (R = 1,02 Å) – Cd^{2+} (R = 0,95 Å), Na^{1+} (R = 1,02 Å) – Cu^{1+} (R = 0,77 Å), K^{1+} (R = 1,38 Å) – In^{0} (R = 1,38 Å). Вместе с тем имеется и много примеров совершенного изоморфизма среди элементов, радиусы которых различаются значительно: Si^{4+} (R = 0,26 Å) – Al^{3+} (R = 0,53 Å) (51 %); Ca^{2+} (R = 1,00 Å) – Mg^{2+} (R = 0,72 Å) (28 %); и особенно Si^{4+} (R = 0,26 Å) – Ti^{4+} (R = 0,61 Å) (57 %).

Другие факторы, от которых зависит изоморфизм:

1) строение электронных оболочек;

2) тип связи (большая разница в электроотрицательностях элементов уменьшает изоморфные возможности пар элементов, близких по радиусам (Na – Cu));

3) для реализации изоморфизма атомы и ионы должны быть химически взаимоиндеферентны, в противном случае они образуют соединения друг с другом (например, золото и алюминий имеют близкие радиусы, но не изоморфны друг с другом, а образуют соединение AuAl₂).

3.2. Изоморфные ряды элементов. Влияние температуры и давления на изоморфизм

Изоморфные ряды элементов:

1. Горизонтальные изоморфные семейства элементов: железа (от Sc до Zn), лантаноидов, актиноидов. Образование этих семейств связано с особенностями строения электронных оболочек их атомов – заполняются электронами не внешняя, а внутренние оболочки. Это приводит к близости атомных радиусов элементов внут-

ри семейств, что определяет возможность широкого изоморфизма элементов в пределах семейств. В семействе железа изоморфные связи лимитируются их *оксифильностью* и *сульфурофильностью*. Соответственно, в оксидах наблюдается широкий изоморфизм Ti, V, Cr, Mn, Fe (атомные радиусы 1,46–1,26 Å), а в сульфидах – Fe, Co, Ni (атомные радиусы 1,26–1,24 Å).

В семействе лантаноидов электронами заполняется 4*f*-орбиталь при этом 5s-, 5p- и внешняя 6s-орбитали заполнены, что определяет малое различие их атомных радиусов (1,87–1,74 Å) и совместное нахождение этих элементов (преобладающая валентность 3).

Следует отметить и элементы платиновой группы. Они имеют близкие атомные радиусы по периодам: в пятом периоде Ru, Rh, Pd (1,27–1,22 Å); в шестом периоде Os, Ir, Pt (1,36–1,57 Å); и схожую валентность по группам: IV для 8-й группы (Ru, Os); I – для 9-й (Rh, Ir); II – для 10-й (Pd, Pt), что определяет их совместное нахождение.

2. Вертикальный парный изоморфизм элементов. Проявляется у элементов соседних периодов. Элемент нижнего периода характеризуется большим размером радиуса и размещается в минеральных решетках элемента с меньшим атомным (ионным) радиусом (полярность изоморфизма):

K (2,16 Å) ← Rb (2,29 Å) ← Cs (2,52 Å); Ca (1,69 Å) ← Sr (1,84 Å); Nb (1,59 Å) ← Ta (1,41 Å); Zn (1,07 Å) ← Cd (1,18 Å); Ti (1,48 Å) ← Zr (1,59 Å).

3. Диагональные изоморфные ряды элементов. В Периодической таблице по диагонали наблюдается близость атомных радиусов элементов, что обусловливает вероятность их изоморфизма. Например, изоморфное замещение $\text{Li}^{1+}(0,76) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(0,72)$ проявлено в слюдах, для амфиболов и пироксенов этот изоморфизм не типичен. (Также проявлена полярность изоморфизма в соответствии с увеличением заряда иона.) В. М. Гольдшмидт и особенно А. Е. Ферсман неоднократно подчеркивали энергетическое обоснование правил изоморфизма: на фоне стремления смешанного кристалла к минимуму электростатической энергии вхождение в структуру иона с меньшим размером или большим зарядом «укрепляет решетку», т. е. является «энергетически выгодным». Но им не удалось выполнить полный анализ проблемы изоморфизма с точки зрения энергетики этого процесса.

Влияние внешних факторов на изоморфные замещения. Наиболее очевидным является зависимость пределов изоморфной смесимости от температуры: чем она выше, тем шире область существования твердых растворов. И, следовательно, можно сделать вывод о том, что определенному интервалу температур соответствует изоморфизм разной интенсивности. Из этого имеется важное следствие: степень замещения одного элемента другим является функцией температуры. И определив аналитически количество изоморфной примеси в том или ином минерале, оказывается возможным определить температуру образования этого минерала. Это является основой для разработки геотермометров. Одним из первых таких термометров был разработанный Т. Бартом (1899– 1971) полевошпатовый геотермометр по содержанию натриевого компонента в сосуществующих ортоклазе и анортите.

Более сложным является вопрос о влиянии давления на степень изоморфизма. Только в последние годы удалось установить, что *давление оказывает на изоморфную смесимость влияние противоположное температуре, т.е. ограничивает смесимость и приводит к распаду смесей.* Это связано с тем, что сжатие кристалла, представляющего собой твердый раствор, вызывает рост сил межатомного отталкивания и затрудняет возможность совместного вхождения атомов разных элементов в общую кристаллическую структуру.

Совершенно очевидно, что характер изоморфной смесимости пар элементов будет различен в разных физико-химических обстановках, геологических системах и процессах. В этом смысле не утратили своего значения установленные В. И. Вернадским изоморфные ряды элементов, характерные для условий коры выветривания, метаморфического и магматического процессов. При этом он выдвинул идею о том, что изоморфные ряды не являются постоянными, а перемещаются и изменяются под влиянием изменения температуры, давления и окислительно-восстановительных условий.

ГЛАВА 4. МИГРАЦИЯ И ФОРМЫ РАССЕЯНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

4.1. Миграция элементов, факторы миграции, геохимические барьеры

Миграция – это перемещение химических элементов в геосферах земли, ведущее к их рассеянию или концентрированию. Она может происходить в любых средах. Например, в твердой и газообразной миграция проявляется в виде диффузии, но легче она осуществляется в жидкой среде – в расплавах и водных растворах. При этом элементы могут мигрировать в атомарной, ионной, молекулярной, коллоидной формах или в составе вещества обломочных частиц.

А. И. Перельман выделяет следующие виды миграции элементов: механическая; физико-химическая; водная; биогенная; миграция газов; техногенная.

В. А. Алексеенко с учетом техногенных соединений предлагает выделять 9 форм (2000 г.): самостоятельные минеральные виды, изоморфные смеси в минералах, биогенную форму, водные растворы, коллоиды с жидкой дисперсной средой, газовые смеси, техногенные соединения, не имеющие природных аналогов, магматические расплавы, состояние рассеяния.

Способность элемента к миграции во многом зависит от формы его нахождения. В. И. Вернадский различал 4 основных формы нахождения элементов в земной коре:

1) горные породы и минералы, в том числе природные воды и газы, изоморфные смеси и коллоиды;

2) магмы (силикатные расплавы);

3) состояние рассеяния;

4) живое вещество.

Миграция происходит под действием внешних и внутренних факторов (рис. 17).

Внешние факторы играют главную роль в миграции, они включают температуру, давление, химический состав среды, pH, Eh, коллоиды.



Рис. 17. Факторы миграции

Понижение температуры приводит к уменьшению взаимной растворимости твердых фаз, уменьшению способности к изоморфизму, усложнению структуры силикатов (от островных к цепочечным, ленточным, слоистым, каркасным), увеличению фракционирования стабильных изотопов легких элементов. Давление зачастую оказывает действие, противоположное температуре. Например, при понижении давления увеличивается способность к изоморфизму в результате уменьшения сил межатомного отталкивания в кристаллической решетке.

Химический состав среды контролирует механизмы миграции и концентрирования элементов. Например, состав магматического расплава, наряду с давлением, температурой и присутствием флюидов (H₂O, CO₂, F), определяет порядок кристаллизации минералов и состав конечных продуктов эволюции магмы.

Величина pH определяет кислотность/щелочность среды и вычисляется по формуле pH = $-\log H^+$, где H^+ это концентрация водородных ионов, выраженная в моль/л. Кислые растворы имеют pH от 1 до 7, щелочные – от 7 до 14. Морская вода слабощелочная (pH = 8), большинство вод суши – слабокислые (воды торфяников – pH = 4, дождевая вода – pH = 6, речная вода – pH = 6,5–7, 0).

Eh – окислительно-восстановительный потенциал атомов и ионов, выраженный в милливольтах. Онизмеряется относительно реакции удаления электронов от атомов водорода, потенциал кото-

рой принимается за 0 мВ. Еh характеризует тенденцию данного атома или иона либо к потере, либо к присоединению электрона в реакциях окисления-восстановления и таким образом определяет направление этих реакций и миграцию элементов. Eh < 0, если вещество является сильным восстановителем (атом или ион теряет электроны в реакциях). Eh > 0, если оно обладает окислительными свойствами (атом или ион присоединяет электроны в реакциях). Hauболее активным окислителем является O₂, кроме него F₂, Cl₂, S⁰, восстановителями являются S^{2–}, H⁰, некоторые органические соединения.

Коллоиды – это растворы, состоящие из дисперсной среды и дисперсной фазы (размер фазы $10^{-5}-10^{-7}$ см), между которыми существует поверхность раздела. Коллоиды сорбируют (концентрируют на поверхности) и адсорбируют (поглощают всем объемом) слаборастворимые элементы и их соединения, в результате чего у них появляется возможность мигрировать в водной среде. В момент слипания коллоидов миграция прекращается. Наиболее типичны коллоидные растворы Si, Al, Fe, Mn, P. Например, коллоид гидрат двуокиси марганца адсорбирует катионы Li, K, Ba, B, Ti, Co, Ni, Cu, Mo, As, V, Zn, Pb, W, которые после осаждения гидрата двуокиси марганца формируют рудные месторождения.

Внутренние факторы играют второстепенную роль в миграции, они определяют лишь ее возможность. К ним относятся термические и химические свойства элементов.

Термические свойства элементов – это *их тугоплавкость и/или летучесть*. К тугоплавким нелетучим относятся элементы, имеющие температуры плавления и конденсации более 1100 °C (литофильные Ca, Al, Ti, REE, Zr, Ba, Sr, U, Th, группа платиноидов). К умеренно летучим и одновременно умеренно тугоплавким – от 1100 до 400 °C (литофильные Mg, Si, многие халькофильные, сидерофильные Fe, Ni, Co). К летучим – менее 400 °C (атмофильные).

Химические свойства элементов – прежде всего, ионный потенциал Картледжа (отношение валентности к ионному радиусу) и электроотрицательность.

Потенциал Картледжа влияет на миграцию элементов и их соединений в водных растворах. Так, элементы с низким ионным потенциалом Картледжа (например, литофильные Na, Ca, Mg) обладают высокими миграционными способностями в форме катионов. Элементы с высоким ионным потенциалом Картледжа (например, C, S, N, B) образуют растворимые комплексные анионы. Соотношение электроотрицательностей элементов определяет тип связи в соединениях: большая разница – ионная связь, незначительная разница – ковалентная или металлическая.

Элементы (преимущественно халькофильные), способные к образованию ковалентных связей, также мигрируют в водных растворах в составе комплексных соединений. Газы характеризуются высокими миграционными способностями, поскольку обладают слабыми внутренними молекулярными связями.

Миграция под действием внутренних факторов часто не реализуется до тех пор, пока элемент находится в кристаллической решетке минералов. Минеральная форма является главной формой нахождения элементов в земной коре, и поэтому важно понимать, какие характеристики элементов контролируют число минералов и их количественные соотношения между собой.

Существует не более 90 химических элементов, которые, соединяясь между собой, образуют около 5200 минералов. Число минералов ограничено в сравнении с огромным количеством видов растений, и животных, и синтетических искусственных соединений.

Средние концентрации в главных типах пород земной коры каждого химического элемента – кларки. Кларк концентрации – отношение содержания элемента в данной системе к его кларку [Вернадский, 1937]. Это отношение в основном используется для наглядности и позволяет изображать множество элементов на одном графике. Способность элемента к минералообразованию и, соответственно, число минералов зависит от распространенности элементов (кларков), их химических свойств и размеров атомов и ионов. Прямой пропорциональности здесь нет, так как элементы характеризуются разными химическими свойствами. Но роль кларков очевидна, потому что с уменьшением кларков уменьшается активная концентрация элементов (при сходных химических свойствах), труднее достигается произведение растворимости и выпадение самостоятельной твердой фазы из вод и расплавов. Наибольшей способностью к минералообразованию обладают Аи, Ві, Те, которые при очень низких кларках (10⁻⁷%) все же образуют единицы или десятки собственных минералов. Если бы у Na или Ca были такие кларки, они бы не имели собственных минералов (как Ra и Cs). Sc – кларк 22·10⁻⁴ % имеет всего 4 собственных минерала: тортвейтит ((ScY)₂Si₂O₇), баццит (Sc₂Be₃Si₆O₁₈), джервисит (NaScSi₂O₆), каскандит (CaScSi₃O₈(OH)) и стерритит (кольбекит) (ScPO₄·2H₂O).

Е. М. Квятковский элементы с большой способностью к минералообразованию назвал минералофильными (Bi, Te, Se, U, S), а с малой – минералофобными (Ga, Rb, Sc, In, Tl, REE и др.). Различие в кларкахопределяет и некоторые законы минералообразования. Например, редкие анионы (CrO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , MoO_4^{2-}) обычно соединяются с распространенными катионами, а редкие катионы (Li^+ , Cs^+ , Ag^+ , Cd^{2+} и др.) – с распространенными анионами.

Подавляющая масса земной коры состоит из O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg. Среди этих элементов главную роль играет кислород, который контролирует преобладание силикатов и алюмосиликатов, окисидов, гидроокидов и солей кислородных кислот. В целом, по данным А. Г. Бетехтина, различные типы минералов распределяются в следующих пропорциях: силикаты – 75 %, оксиды и гидроксиды – 17 %, карбонаты и фосфаты – по 1,7 %, хлориды и фториды – 0,5 %, сульфиды и сульфаты – 0,3–0,4 %, самородные элементы – 0,1 %.

Другой причиной, повышающей склонность элемента к образованию минералов, является степень его кристаллохимической индивидуальности. Она заключается в отсутствии большого сходства с другими элементами по кристаллохимическим параметрам, прежде всего, по заряду и радиусу. Это приводит к тому, что ряд элементов оказывается весьма продуктивными в отношении минералообразования (Си, В, Ве, Рb, As, Sb, Bi, Se, U, Ag). Кроме того, из всех возможных сочетаний атомов и ионов создаются только те минералы, устойчивость которых ограничена земными термодинамическими условиями. Минералообразование в магматических процессах (плавление, кристаллизация, фракционирование) определяется степенью когерентности элементов.

Уменьшение интенсивности миграции или даже ее прекращение происходит на *геохимических барьерах* (этот термин предложен А. И. Перельманом в 1961 г.), под которыми понимают резкое изменение параметров среды на коротких участках земной коры. Примером геохимического барьера является дельта реки, впадающей в море. Здесь слабокислая пресная вода смешивается с подщелоченной морской водой и, как следствие, происходит осаждение коллоидов некоторых элементов, т. е. прекращение миграции.

Геохимические барьеры подразделяются на два основных типа: природные и техногенные. Оба типа геохимических барьеров подразделяются А. И. Перельманом на три класса: физико-химические, биогеохимические и механические. Концентрация элементов на физико-химических барьерах обусловлена их отложением из растворов при изменении физико-химической обстановки. На механических барьерах происходит изменение скорости миграции элементов в минеральной или коллоидной формах. На биогеохимических барьерах миграция химических элементов прекращается вследствие их накопления растительными и животными организмами.

4.2. Формы рассеяния элементов. Закон Вернадского. Геохимические аномалии

Состояние рассеяния имеет важнейшее значение для характеристики поведения элементов в различных процессах и механизмов их миграции и, как впервые показал В. И. Вернадский, является всеобщим свойством элементов. Более того, для некоторых элементов оно является преобладающим и даже единственным.

Рассеяние – это процесс распределения элементов, который в противоположность минеральной (или концентрированной) форме не приводит к образованию собственных минералов. Как уже отмечалось выше, у некоторых редких элементов все атомы находятся в состоянии рассеяния (Rb, Ga, Ge, In, Ra), однако для большинства элементов характерны и минеральная, и рассеянная формы.

Различают изоморфную и неизоморфную формы рассеяния.

При изоморфной форме происходит замещение атомов в узлах кристаллической решетки, при неизоморфной – заполнение дефектов в кристаллической решетке и адсорбция на поверхностях роста кристаллов. При неизоморфной форме элементы называются также неструктурными примесями – атомами или ионами, находящимися в междоузлиях, на стыках кристаллических блоков, в микротрещинах и прочих дефектах кристаллов.

При различных изменениях горных пород и минералов под воздействием давления, температуры и флюидов рассеянные элементы значительно легче высвобождаются из минералов, переходят в растворимую форму и мигрируют. Это обусловлено тем, что для этого процесса отсутствует необходимость тратить энергию для разрушения связи в кристаллической решетке.

Рассеяние в пределах определенного района, ландшафта или типа пород приводит к выравниванию концентраций элементов от исходно повышенных или пониженных, т. е. *аномальных* значений. Кроме того, в процессе миграции элементов могут возникать повышенные т. е. потенциально рудоносные аномалии, которые называются *перспективными аномалиями*. Соответственно, аномалии, внешне сходные с ними, но не являющиеся рудными, называются *неперспективными*. Процесс разделения аномалий на перспективные и неперспективные является основной задачей при проведении геохимических методов поисков.

4.3. Факторы концентрации элементов. Первичные и вторичные ореолы и потоки рассеяния месторождений полезных ископаемых

В результате непрерывной миграции химических элементов происходит как их рассеяние (преобладает), так и концентрация. При этом содержание химических элементов, равное 0 и 100 %, невозможно и подтверждается практически неразрешимой проблемой создания абсолютно чистых материалов и металлов. Как следствие этого тезиса современная геохимия отрицает результаты химического анализа, соответсвующие отсутствию элемента в пробе, и заменяет этот результат понятием «не обнаружено», т. е. содержание элемента находится в зоне ниже порога чувствительности аналитического метода. По предложению Н.И.Сафронова этот основной закон геохимии – о всеобщем рассеянии химических элементов – именуют законом Вернадского.

Участки земной коры, характеризующиеся повышенным (концентрированным) содержанием полезного компонента по количеству, качеству и условиям залегания *при сложившейся экономической коньюктуре* пригодного для промышленного производства компонента называются *месторождениями полезного ископаемого (МПИ)*. В пределах месторождения могут выделяться ограниченные со всех сторон естественные скопления руды, приуроченные к определённым структурно-геологическим элементам, или комбинации таких элементов, именуемые рудными телами. Рудные тела имеют различную форму (изометричные, плоские, вытянутые) и размеры.

Зоны повышенных содержаний полезного компонента, прилегающие к рудным телам и образовавшиеся *одновременно* с ними в результате тех же процессов рудообразования, называются *первич*- *ными ореолами* (рис. 18). Таким образом, граница между рудным телом и его первичным ореолом имеет не геологический, а экономический смысл и является условной. Кроме того, следует иметь в виду понятие «забалансовые руды» – запасы полезных ископаемых, добыча и переработка которых в настоящее время экономически нецелесообразна (цены на рынке, затраты на добычу) или технически и технологически невозможна.



Рис 18. Блок диаграмма гипергенного поля рассеяния: 1 – элювий-делювий; 2 – аллювий; 3 – рудное тело и его первичный ореол; 4 – рудовмещающие породы; 5 – контур аномальных содержаний рудных элементов в продуктах выветривания в речной воде и растительности; 6 – направление стока

Участки земной коры, сформировавшиеся в результате *гипергенного разрушения рудных тел* и их первичных ореолов и характеризующиеся повышенными содержаниями полезных или сопутствующих компонентов, называются *вторичными ореолами рассеяния месторождений*.

Области земной поверхности, сформировавшиеся в результате *гипергенного разрушения вторичных ореолов* рассеяния месторождений и характеризующиеся повышенными содержаниями полезных или сопутствующих компонентов на путях твердого, растворимого или газообразного, поверхностного или подземного стока, называются *потоками рассеяния*. Вторичные ореолы и потоки рассеяния в зависимости от формы миграции компонентов могут быть литохимическими, гидрохимическоми, газовыми или биогеохимическими.

Основное поисковое значение имеют в первую очередь вторичные ореолы и потоки рассеяния вледствие больших масштабов своего развития по сравнению с рудными телами и их первичными ореолами.

Геохимическая аномалия – область с повышенными содержаниями каких-либо химических элементов или их соединений по сравнению с фоном, сформировавшаяся в процессе перераспределения и концентрирования элементов. Если значимость этих отклонений очевидна, то такие аномалии называются явными. Единственным критерием выделения явных аномалий является коллективный геологический опыт. Для количественной оценки геохимических аномалий пользуются такими статистическими понятиями как геохимическое поле, медиана, геохимический фон, мода, дисперсия и др.

Медиана – значение случайной величины, для которой с одинаковой вероятностью в данной выборке существуют значения больше и меньше ее. В случае нормального распределения значений в выборке медиана приближается к среднему значению элемента, т. е. его геохимическому фону.

Мо́да– наиболее вероятное (часто встречаемое) значение случайной величины или значение во множестве наблюдений, которое встречается наиболее часто. Мода – типичность.

Геохимический фон – среднее содержание химического элемента или иных количественных геохимических показателей в пределах геохимически однородной системы и на удалении от явных аномалий.

Геохимическое поле – пространство, охарактеризованное количественными содержаниями химических элементов. В абсолютном большинстве точек геохимического поля значения концентрации химического элемента близки к цифрам соответствующих кларков и только в редких случаях достигают значений, существенно отличающихся от этого уровня.

Дисперсия – мера «разброса» или рассеивания значений в выборке. Она служит показателем, характеризующим изменчивость измеряемых данных (пределов колебаний содержаний элемента).

4.4. Геохимические индикаторы. Ассоциации элементов индикаторов. Поисковые критерии и признаки

Элементы, по которым ведется прогнозирование возможного оруденения, называются геохимическими индикаторами. Среди них выделяется два типа: прямые и косвенные.

Под *прямыми элементами-индикаторами* подразумеваются элементы являющиеся рудными для данного типа месторождения, например, золото для золоторудных месторождений.

Косвенные индикаторы представляют собой элементыспутники полезных ископаемых и условно делятся на две группы:

1. Элементы, связанные с полезными компонентами генетически (радон и гелий для урановых месторождений).

2. Элементы, связанные с полезными компонентами парагенетически, т. е. на основании сходства свойств элементов (кадмий для свинцово-цинковых руд).

Понятие о геохимических индикаторах основывается на сходстве устойчивости ядер атомов, строении их электронных оболочек, миграционной способности и других внутренних и внешних факторах. Элементы, связанные общностью приведенных величин и совместно концентрирующиеся на отдельных участках в разных геологических обстановках, называются *ассоциациями* элементов.

Поскольку многие ассоциации элементов концентрируются в определенных минералах, то можно говорить об *ассоциации минералов*. Наличие одного или нескольких членов ассоциации элементов может указывать на возможное присутствие и других членов этой ассоциации.

Факторы, указывающие на возможную концентрацию тех или иных элементов в пределах геологических тел, называются *поисковыми критериями*. Они подразделяются на *универсальные*, которые проявляются повсеместно, и *местные*, характерные для определенных участков и более достоверные. Факторы, определяющие локализацию месторождений, подразделяют на шесть основных групп: магматогенные, структурные, стратиграфические, литологофациальные, геоморфологические и геохимические.

Факторы, указывающие на наличие месторождений в пределах изучаемого района, называются *поисковыми признаками*. Сре-

ди них выделяются *прямые*, указывающие непосредственно на наличие оруденения, и *косвенные*, говорящие лишь о возможном проявлении рудных тел. Прямыми поисковыми признаками являются заброшенные горные выработки, геохимические ореолы и рудные выходы. Косвенными признаками считаются околорудные изменения пород (скарнирование, ороговикование и т. п.), биогеохимические аномалии. Кроме того, большое значение имеют такие признаки, как названия мест, археологические находки и т. д.

Поисковые критерии и признаки позволяют определить типы возможных месторождений еще до начала проведения детальных работ на площади.

4.5. Региональная геохимия и геохимические эпохи

Участки земной коры могут отличаться по химическому составу друг от друга и от среднего состава литосферы и выделяться в отдельные геохимические блоки. Наиболее крупные блоки геохимически однородных областей с определенными ассоциациями химических элементов, находящихся в повышенных концентрациях, принято называть *геохимическими провинциями*. Происхождение геохимических провинций связано с дифференциацией вещества в планетарных масштабах в результате магматических, региональнометаморфических, тектонических и осадочных процессов. Выделение геохимических провинций может проводиться по одному, но распространенному на этом участке типу пород.

Кроме геохимических провинций выделяют древние платформы с преобладанием магматических образований, получившие название *геохимические щиты*. Примерами таких щитов могут быть Балтийский, Алданский и т. д.

Геохимические пояса примыкают к геохимическим щитам и провинциям, представляют собой тектонически активные зоны с выраженным повышенным уровнем миграции геохимических элементов и характеризуются проявлениями жильных месторождений как рудных, так и безрудных. Примером могут служить Уральские, Восточносаянские и другие складчатые сооружения.

Геохимические поля локализуются в пределах стратифицированных образований и связаны с миграцией элементов в относительно приповерхностных условиях и характеризуются элементами осадочного генезиса (Ba, S, Ca, SO₄, Na, K, Sr, I).

В пределах районов, испытавших влияние нескольких этапов геохимической активизации, выделяются *геохимические узлы*, характеризующиеся образованием групп месторождений различных генетических типов.

В процессе геологического развития Земли создавались условия для специфической концентрации в земной коре определенных химических элементов или их сочетаний. Такие периоды получили название *геохимических эпох*. Геохимические эпохи выделяются как для всей планеты в целом (железорудная эпоха протерозоя, золоторудная эпоха архея, карбоновая эпоха каменноугольного периода), так и локальные (девон-карбоновая полиметаллическая в Казахстане).

4.6. Ландшафтно-геохимические исследования при проведении поисков геохимическими методами

Для более эффективного проведения поисковых работ геохимическими методами и выявление геохимических аномалий необходимо выделять перспективные участки, в пределах которых миграционная способность одних и тех же элементов (из соединений) была бы близкой, т. е. нужно выделить отдельные участки биосферы с аналогичными внешними факторами миграции элементов. Опыт геохимических исследований показывает, что наиболее удобным способом такого разделения является ландшафтный. Он включает два основных типа систем: элементарный ландшафт и геохимический ландшафт.

Ландшафт – это блок земной коры, который характеризуется однородностью геологического фундамента, гидрографическими условиями, почвенным покровом, климатическими условиями и биоценозом.

По определению основателя учения о геохимии ландшафта Б. Б. Полынова, элементарный ландшафт «в своем типичном проявлении должен представлять один определенный тип рельефа, сложенный одной породой или наносом и покрытый в каждый момент своего существования определенным растительным сообществом. Все эти условия создают определенную разность почвы и свидетельствуют об одинаковом на протяжении элементарного ландшафта развитии взаимодействия между горными породами и организмами». По мнению А. И. Перельмана, важнейшей особенностью элементарных ландшафтов является обязательное отсутствие внутренних причин, ограничивающих площадь их распространения.

По определению А. И. Перельмана, *сеохимический ландшафт* – это парагенетическая ассоциация сопряженных элементарных ландшафтов, связанных между собой миграцией элементов. Связь между элементарными ландшафтами, составляющими единый геохимический ландшафт, осуществляется поверхностным и подземным стоком.

При проведении поисков геохимическими методами ландшафты классифицируют по единым принципам. Современная классификация таксонов природных ландшафтов была предложена А. И. Перельманом и включает 6 уровней.

На первом таксономическом уровне ландшафты разделяются в зависимости от преобладания в них основного вида миграции на биогенные, абиогенные и техногенные.

Второй таксономический уровень подразделяет ландшафты по особенностям ведущего вида миграции элементов. Биогенные ландшафты подразделяются по особенностям биологического круговорота элементов на различные зоны, такие как пустыни и полупустыни, степи, лесные не таежные, таежные без мерзлоты, с островной и сплошной мерзлотой, тундровые, высокогорные и т. п. Абиогенные ландшафты представлены безжизненными пространствами ледников и ледниковых полей приполярных и высокогорных районов. Техногенные ландшафты представляют собой участки земной поверхности, на которых нарушен природный круговорот элементов, а основным видом миграции элементов является социальный или антропогенный. На этом уровне выделяются лесотехнические, сельскохозяйственные, промышленные, селитебные (ландшафты населенных пунктов), искусственных водоемов и т. д.

На третьем таксономическом уровне ландшафты выделяются по геохимической обстановке среды (кислородная, глеевая, сероводородная), pH среды, наличию типоморфных элементов и соотношению органических кислот.

Четвертый таксономический уровень позволяет выделять ландшафты по роли воздушной миграции элементов на подверженные или неподверженные воздушной эрозии.

На пятом таксономическом уровне выделяются ландшафты по геоморфологическим особенностям района. На региональном уровне выделяются территории с ландшафтами равнинных областей, низкогорья, среднегорья, высокогорья и т. п. При детальных исследованиях выделяют более дробные единицы: трансэллювиальные (верхних частей склонов), трансаккумулятивные (нижних участков склонов), супераквальные (надводные – замкнутые понижения со слабым стоком), трансаквальные (реки, проточные озера, водохранилища, дельтовые заболоченные участки), субаквальные (подводные – конечные бассейны).

В основе подразделения ландшафтов на шестом уровне лежат почвоподстилающие образования, такие как магматогенные (интрузивные и эффузивные, кислые, средние, основные и ультраосновные), осадочные (карбонатные, карбонатно-терригенные, терригенные и т. п.) и метаморфические. Если почвоподстилающие породы по петрографическому составу, содержанию элементов (особенно рудных) или возрасту (свиты, горизонты) резко отличаются от аналогичных, то расположенные над ними ландшафты необходимо выделять отдельно.

ГЛАВА 5. СОСТАВ ПЛАНЕТ, МЕТЕОРИТОВ И КОСМИЧЕСКАЯ РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

5.1. Планеты Солнечной системы: состав, модели образования

Планеты Солнечной системы по своим массам, плотности и составу делятся на две резко различные группы: группу внутренних планет (планеты земной группы: Меркурий, Венера, Земля + Луна, Марс; рис. 19, δ) с повышенной средней плотностью 3,3–5,52 г/см³ и группу внешних планет (планеты-гиганты: Юпитер, Сатурн, Уран, Нептун; рис. 19, ϵ) со средней плотностью 0,71–2 г/см³. Низкая плотность внешних планет указывает на значительную долю газовых компонентов в их составе. Это классические планеты (8 планет), к которым относится наша Земля. В 2006 г. Международный астрономический союз отнес Плутон к карликовым планетам, которые вместе с крупными астероидами расположены во внешнем астероидном поясе Койпера на периферии Солнечной системы.

Между орбитами Марса и Юпитера находится главный пояс астероидов (рис. 19). Астероиды – это объекты, оставшиеся после формирования Солнечной системы. Возможно, астероиды являются остатками первичного материала, который так и не сумел объединиться в крупную планету. Большинство астероидов вращается вокруг Солнца в «главном поясе астероидов». Суммарная масса «главного пояса» равна примерно 4 % массы Луны.

Предполагается, что на ранних этапах образования планет при конденсации вещества внутренние планеты, расположенные ближе к Солнцу, были сильнее нагреты и поэтому потеряли легкие газы. Они не смогли удерживать газы также вследствие того, что не велики по размеру и не обладают достаточными гравитационными полями. Эта группа планет имеет в своем составе преимущественно силикаты и Fe-Ni составляющую.



Рис. 19. *А* – планеты и малые тела Солнечной системы; *б* – группа внутренних планет или планеты земной группы); *в* – планета Сатурн. NASA, 2003

По аналогии с объектами микромира можно показать относительное соотношение объектов Солнечной системы для правильной оценки ее размеров. Например, если мы представим себе Землю диаметром 12 742 км размером с шарик для пинг-понга, т. е. 4 см, то Солнце будет иметь размер 4,36 м и находиться на расстоянии около полукилометра, а Нептун размером с футбольный мяч – на расстоянии 14 км.

Объект	Размер абсолютный	Размер относительный		
	КМ	СМ	М	КМ
Диаметр Земли	12742	4	0,04	
Диаметр Луны	3476,28	1,09	0,01	
Расстояние от Земли до Луны	385000	120,86	1,21	
Диаметр Солнца	1392000	436	4,36	
Диаметр Юпитера	143000	45	0	
Расстояние от Солнца до Меркурия	58000000	18208	182	
Расстояние от Солнца до Венеры	108000000	33904	339	
Расстояние от Солнца до Земли	149600000	46963	470	
Расстояние от Солнца до Марса	228000000	71574	716	
Расстояние от Солнца до Юпитера	778570000	244411	2444	2
Расстояние от Солнца до Нептуна	4550000000	1429586	14295	14
Облако Оорта (границы Солнечной системы	50000 a.e.	2348106588	23481065	23481

Соотношение размеров некоторых объектов Солнечной системы с окружающим миром

Модели состава внешних планет базируются на астрофизических данных. Они включают газовую атмосферу, в которой распространены H, He, аммиак (NH₃), метан (CH₄), лед воды, метана и силикатное ядро.

Таким образом, основное химическое различие между группами планет заключается в обогащенности или обедненности их Н и Не.

Внутренние планеты (планеты земной группы) сочетают в себе силикатную и металлическую фазы, однако, несмотря на общее сходство, различаются между собой по плотности и составу. В 1958 г. А. Рингвуд предположил, что более плотные планеты, расположенные ближе к Солнцу, содержат больше металлического железа, менее плотные и удаленные от Солнца – меньше. Эта закономерность особенно хорошо прослеживается при сравнении Меркурия и Марса. Если признать, что внутренние ядра планет образованы металлической фазой, то можно вычислить размеры этих ядер. Так, согласно расчетам Р. Рейнольдса и А. Саммерса, радиусы внутренних металлических ядер составляют: 0,8 внешнего радиуса у Меркурия; 0,53 – у Венеры; 0,55 – у Земли и 0,4 – у Марса.

Меркурий. Это ближайшая к Солнцу планета с разреженной атмосферой, состоящей из инертных газов. Поверхность Меркурия густо покрыта ударными кратерами-воронками разных размеров, оставшимися после падения метеоритов, и сходна с поверхностью

Луны. Высокая плотность маленького Меркурия свидетельствует о высоком содержании Fe и наличии большого ядра, окруженного силикатной корой. О химическом составе коры нет данных, однако Адамс на основании сходства спектров отражения Меркурия и Луны предположил, что кора Меркурия сложена анортозитами.

Венера. По размерам и средней плотности близка к Земле. Обладает наиболее плотной и мощной атмосферой из всех внутренних планет. Атмосфера планеты состоит почти целиком из СО2 (93-97 %), присутствуют О2, N2, H2O. Содержание азота вместе с инертными газами составляет 2-5 %, а количество кислорода не превышает 0,4 %. Огромное количество СО₂ в ее атмосфере создает парниковый эффект, поэтому у твердой поверхности господствуют высокие температуры при давлении около 90 атм, и вся вода поверхности планеты находится в виде пара. Атмосфера насыщена сернистым газом (SO₂) и на поверхности существует серная кислота. Кроме того, в отличие от других планет Солнечной системы, атмосфера Венеры вращается с огромной скоростью в противоположную вращению планеты сторону, а температура на поверхности даже выше, чем на Меркурии. Поверхностные породы представлены преимущественно базальтами, подобными MORB и щелочным базальтам Земли.

Земля. Имеет трехслойную структуру, в которой различают земную кору, мантию и ядро. Земная кора – это верхний слой, отделенный от нижележащего поверхностью Мохоровичича. Мощность континентальной земной коры колеблется в пределах 30-70 км (табл. 5), океанической – 5–15 км (до 20 км на океанических плато). Элементы земной коры по степени распространенности образуют ряд: O, Si, Al, Fe, Mg, Mn, Ca, Na, K, Ti, P, остальные элементы занимают по массе около 0,2 %. Мантия Земли простирается до глубины 2900 км и имеет существенно ультраосновной состав, в ней выделяются три слоя с границами раздела на глубинах 400 (слой Гутенберга) и 1000 км (слой Голицына), а также ряд сейсмических разделов, например, на глубине 660 км, соответствующих изменениям главным образом не состава, а появлением более плотных модификаций минералов или минералов с более плотной упаковкой. По сравнению с земной корой в мантии происходит увеличение содержания Fe, Mg, Ni, S и снижение Si, Al, Ca. Ядро Земли по сейсмическим данным состоит из внешней жидкой части и внутреннего твердого ядра. Граница между ними проходит на глубине

5100 км. Предполагают, что ядро представлено Fe-Ni сплавом, близким к составу железных метеоритов. Учитывая экспериментальные данные, которые показывают, что при $P=2,5\cdot10^{11}$ Па, сплав из 90 % Fe и 10 % Ni превышает расчетную плотность ядра, предполагают участие в его составе также S, возможно O и Si.

Соотношение геосфер можно оценить относительно обычного школьного глобуса диаметром около 40 см. Например, если мы представим себе Землю диаметром 12 742 км размером со школьный глобус, т. е. около 40 см в поперечнике, то континентальная кора будет иметь толщину 1,3 мм, а океаническая кора соответственно – 0,2 мм, что сопоставимо с толщиной скорлупы куриного яйца.

Объект	Радиус гео- сфер, км	Размеры геосфер относитель- но глобуса (диаметр 40 см), см
Радиус Земли	6371	20
Атмосфера (основная масса)	16	0,05
Атмосфера (максимальная высота)	1000	3,14
Мировой океан (средняя глубина)	3,7	0,01
Мировой океан (максимальная глубина)	10,7	0,03
Земная кора (средняя мощность) континент	40	0,13
океан	6	0,02
Верхняя мантия	6311	19,81
Нижняя мантия	5701	17,90
Внешнее ядро	3471	10,90
Внутреннее ядро	1171	3,68

Соотношение размеров геосфер в сравнении со школьным глобусом

Луна. Благодаря полетам космических станций серии «Аполлон» и «Луна» можно совершенно определенно говорить о составе Луны. Она представляет собой твердое тело со средней плотностью около 3,34, причем на поверхности плотность составляет 3,1–3,2. Небольшое различие плотностей указывает на то, что Луна практически нацело сложена силикатным материалом и не должна иметь металлического ядра. Луна лишена атмосферы, гидросферы, гранитного и осадочного слоев. Кора мощностью 60–100 км подстилается мантией, в которой выделяется два слоя. Верхний слой (литосфера) достигает глубин 400–500 км и, как предполагается, сложен кумулятивными ультраосновными породами. Второй слой простирается до 1100 км, где происходит резкое изменение скоростей сейсмических волн.

Силикатный материал формирует «материки» и «моря».

«Материки» – это возвышенности, которые занимают около 85 % поверхности Луны. Они сложены брекчиями анортозитов, анортозитовых габбро, редких шпинелевых троктолитов, норитов и базальтов с высокими содержаниями Al_2O_3 . Состав и структура пород указывают на то, что они являются продуктами кристаллизации расплавов и последующего дробления под воздействием ударов метеоритов. Формировались они в сильно восстановительных условиях, так как содержат самородное железо. Характерен дефицит летучих элементов, нет минералов, содержащих H₂O и CO₂. В каменном материале, доставленном на Землю американскими аппаратами «Аполлон 12–17», определены обломки (класты), представленные плутоническими лунными породами состава монцогаббро-гранит с содержанием SiO₂ от 50 до 78 мас. %. Было также установлено, что все граниты Луны соответствуют А-типу. Возраст материковых пород варьирует от 4,6 млрд лет до 3,9 млрд лет, что согласуется с возрастом метеоритов.

«Моря» сложены базальтами, мощность которых достигает 1 км. По сравнению с базальтами Земли в базальтах Луны отмечаются резко повышенные содержания Fe^{2+} , Ті и тугоплавких Sc, Y, Cr, Ni, Co, Mn, Zr, Nb, Mo, P3Э. И наоборот, в них понижены содержания Fe^{3+} , Na, K. Возраст базальтов укладывается в интервал от 4,1 до 3 млрд лет.

Марс. Имеет разреженную атмосферу, достаточно прозрачную для прямого наблюдения поверхности. Атмосфера состоит из CO_2 (95 %), Ar (1–2 %), N (2–3 %). В атмосфере Марса присутствуют пары воды, а также аэрозоли, с которыми связаны «пыльные бури». Предполагают, что полярные шапки Марса состоят из замороженной углекислоты, образующейся при –125 °C и давлении около 533 Па.

На Марсе, по данным исследования «Маринеров» и «Викингов», располагаются грандиозные щитовые вулканы, рифты и каньоны. Часть поверхности Марса покрыта многочисленными кратерами и похожа на поверхность Луны. Морфология лавовых потоков, обнажающихся на крутых обрывах вулканов, указывает на низкую вязкость излияний. На поверхности Марса преобладают высокожелезистые базальты, кроме того, распространены блоки вулканитов, варьирующие по составу от щелочных базальтов до тефритов, окруженные рыхлым вулканическим материалом и перекрытые отложениями пирокластитов. Внешние планеты (планеты-гиганты). В отличие от внутренних планет внешние планеты представляют собой гигантские тела. Главным элементом является водород и его соединения (метан (CH₄), аммиак (NH₄)). По косвенным данным можно допустить, что в составе внешних планет присутствует гелий. Приближенные оценки указывают на то, что водород составляет 78 % от массы Юпитера, 63 % от массы Сатурна. По сравнению с ними Уран и Нептун имеют более высокие средние плотности, что, вероятно, свидетельствует о меньшем количестве у них водорода. Температура Урана и Нептуна составляет около –210 °C. При таких температурах большинство газов переходит в жидкое и твердое состояние. В центральных частях внешних планет, возможно, находятся твердые ядра, сложенные силикатами.

В моделях формирования состава планет допускается, что Солнце, планеты и метеориты Солнечной системы являются производными одних и тех же событий нуклеосинтеза, что распространенности элементов в планетах характеризуются теми же пропорциями и в Солнце, и в метеоритах. Поэтому существующие современные модели для оценки состава планет базируются на имеющихся данных по составу метеоритов. Так, Мейсон предположил, что общий состав мантии и коры Земли отвечает составу хондритов, а железное ядро соответствует составу смеси Fe-Ni. По данным Рингвуда, Земля образовалась из вещества с составом углистых хондритов типа C1.

Основы планетной космогонии заложены в 40-х гг. ХХ в. О. Ю. Шмидтом, который предположил, что Земля и планеты земной группы образовались не из раскаленных сгустков солнечных газов, а путем аккумуляции твердых тел и частиц – планетезималей, испытавших плавление во время аккреции (разогрев обусловлен столкновением крупных планетезималей, диаметром до первых сотен км). Это предполагает раннюю дифференциацию ядра и мантии и дегазацию. Существуют две крайние точки зрения (модели гомогенной и гетерогенной аккреции) относительно механизма аккумуляции и, соответственно, представлений о формировании слоистой структуры планет.

В модели *гетерогенной аккреции* принимается кратковременная аккреция. Ранние варианты этой модели (Турекиан, а в России – Виноградов) предполагали, что Земля аккумулировалась из материала по мере его конденсации из протопланетного облака. Формирование высокотемпературного Fe-Ni сплава, образующего протоядро Земли, сменялось с понижением температуры аккрецией внешних ее частей из силикатов. В поздних вариантах этой модели предполагается, что в процессе аккреции происходит непрерывное изменение в аккумулирующемся материале отношения железо/силикат от центра к периферии формирующейся планеты. При аккумуляции Земля разогревается, что вызывает плавление Fe, которое отделяется от силикатов и опускается в ядро. После охлаждения планеты добавляется около 20 % ее массы материалом, обогащенным летучими элементами по периферии [Венке, Дрейбус, Ягоутц, 1987]. В протоземле не существовало резких границ между ядром и мантией, они установились уже в результате гравитационной и химической дифференциации на следующем этапе эволюции планеты.

Гомогенная аккреция предполагает аккумуляцию материала из гомогенного протопланетного облака. Главные отличия этой модели от предыдущей заключаются в продолжительности аккреции, первоначальной степени однородности состава будущей планеты и скорости расслоения планеты на оболочки. Так, в отличие от гетерогенной аккреции в этой модели принимается большее время аккреции (около 100 мн лет) и более низкая скорость формирования оболочек. В ходе аккреции происходило поступление вещества относительно постоянного общего состава, что приводило к однородному составу протопланеты. Железо-никелевый сплав, привнесенный космическими телами, изначально был равномерно распределен по всему ее объему. Основными механизмами расслоения на оболочки и разделения вещества по составу во всем объеме планеты являлись, как и в модели гетерогенной аккреции, фракционирование протопланетного вещества, гравитационная и химическая дифференциация.

Обе модели имеют достоинства и недостатки, и до последнего времени модель гомогенной аккреции считалась предпочтительной. Однако группой немецких ученых [Венке, Дрейбус, Ягоутц, 1987], исходя из данных изучения наиболее примитивных мантийных включений, было установлено, что содержания в мантии умереннолетучих (Na, K, Rb) и умеренносидерофильных (Ni, Co) элементов с различными коэффициентами распределения металл/силикат имеют одинаковую относительную распространенность (нормированную по хондриту C1) в мантии. При этом наиболее сильно сидерофильные элементы имеют избыточные концентрации по сравнению с теми, которые можно ожидать исходя из их коэффициентов распределения. Это указывает на остутствие химического равновесия между ядром и мантийным резервуаром и предполагает гетерогенную аккрецию. В современной модели гетерогенной аккреции, позволяющей объяснить химический состав мантии, принимаются следующие положения:

1. Аккреция начинается с накопления сильно восстановленного компонента *A*, лишенного летучих элементов и содержащего все остальные элементы (в количествах, отвечающих составу хондрита C1), а также железо и все сидерофильные элементы в восстановленном состоянии. С повышением температуры одновременно с аккрецией начинается сегрегация металла, т. е. образование ядра.

2. После аккреции 2/3 массы Земли и образования ядра начинает накапливаться все более окисленный материал (в нем все сидерофильные и литофильные элементы находятся в виде оксидов) и летучие элементы, это так называемый компонент В. Часть металла компонента А еще сохраняется и способствует извлечению наиболее сидерофильных элементов и их переносу в ядро. Источником летучих и сидерофильных элементов в мантии является компонент В, что и объясняет их близкую относительную распространенность. Таким образом, Земля на 85 % состоит из компонента А и на 15 % – из В. В целом состав мантии формируется уже после отделения ядра путем гомогенизации и перемешивания силикатной части компонента А и вещества компонента В. Эта модель включает также раннее расплавление в процессе аккреции, дегазацию и формирование магматического океана, в котором концентрируются летучие и некогерентные элементы и кристаллизация которого приводит к формированию коры. К моменту формирования конечной массы Земля уже оказывается неоднородной в отношении концентраций ряда элементов.

Кроме этих двух моделей образования планет существуют модели дифференциации вещества внутри планет. Одну из них – модель зонной плавки – предложил А. П. Виноградов. Зонная плавка подразумевает локальную зону плавления при сохранении твердого состояния пород в целом. При градиенте температур в зоне плавления происходит конвекция: перегретые нижние части расплава будут подниматься вверх, переносить тепло во фронтальную часть и способствовать расплавлению кровли. В тыловой нижней части будет происходить кристаллизация вещества. Таким образом, легкоплавкие компоненты будут двигаться вверх, а тугоплавкие оставаться на месте. В лабораторных условиях А. П. Виноградов и А. А. Ярошевский показали, что при плавлении исходного вещества хондритового состава на фронте образуется базальтовое стекло, а в тыловой части – стекло ультраосновного состава. Эти результаты показали возможность формирования ранней базальтовой коры за счет вещества плавления примитивной мантии.

Можно предположить, что при формировании коры с содержанием SiO₂ более 53 мас. % значительная роль принадлежала кристаллизационной дифференциации базальтовых расплавов. На это указывает обогащение верхней коры относительно мантии и нижней коры некогерентными элементами с низкими (меньше 1) коэффициентами распределения между твердой и жидкой фазами.

5.2. Классификация и состав метеоритов

Метеорит – это твердое внеземное вещество, сохранившееся при прохождении через атмосферу и достигшее поверхности Земли. Основные элементы, слагающие все метеориты, – О, Fe, Mg, Si, S. Метеориты состоят из трех главных фаз: металлической, сульфидной, силикатной. Все элементы распределяются между этими фазами в соответствии с их относительным сродством к металлам, сульфидам или силикатам.

Методами геохронологии (для каменных и железокаменных используются изотопные пары Rb-Sr, U-Pb, Sm-Nd, Lu-Hf и для железных – Re-Os) определяют возраст образования метеоритов. Большинство датировок для всех метеоритов дает возраст около 4,55 млрд лет, который, вероятно, отвечает времени образования вещества метеоритов и Земли. В то же время некоторые метеориты имеют более молодой (3,7 и 1,24 млрд лет) возраст, что свидетельствует о существовании поздних механизмов перераспределения элементов или разрушения более молодой коры планет (например, Марса).

Метеориты по содержанию металлической фазы подразделяются на железные, железокаменные и каменные.

Железные метеориты. Состоят в основном из самородного железа (камасит, тэнит) космического происхождения с примесью никеля и кобальта. Разновидности этих метеоритов различаются между собой по структуре и отношению никеля и железа (а также галлия и германия).
Железокаменные метеориты. В их составе примерно в равных весовых количествах присутствуют силикатные (оливин и пироксены) и металлические фазы (камасит и тэнит, часто образующие видманштеттеновы структуры. Характерный геометрический рисунок проявляется на образцах метеоритов с металлической фазой после полировки и обработки раствором кислоты. Эти фигуры возникли в результате взаимного прорастания кристаллов двух различных форм железо-никелевого сплава – камасита и тэнита.

Каменные метеориты. Состав каменных метеоритов определяют силикатные минералы Fe, Mg и Ca с примесью металлов и сульфидов. Они подразделяются на хондриты и ахондриты.

Хондриты содержат хондры – округлые обособления размером до 1 мм. Хондры сложены силикатами, реже силикатным стеклом, и облекаются матрицей, которая представляет собой смесь оливина, пироксенов (бронзит, гиперстен, пижонит) и плагиоклаза (олигоклаз) с никелистым железом (Ni 4–7 %) и троилитом (FeS). Большинство исследователей метеоритов считают, что хондры представляли когда-то капли расплава, выделившегося при плавлении первичного силикатного материала или при нагреве пылевой туманности.

В этой группе выделяют метеориты, которые содержат большое количество углеродистого вещества, – *углистые* хондриты. Углеродистое вещество в них было установлено еще И. Берцелиусом в 1834 г. Позже было доказано, что углеродистое вещество метеорита Orgueil представляет собой органическое соединение, и в его составе присутствуют парафиновые углеводородные молекулы.

Кроме углеродистого вещества в основной массе присутствуют *гидратированные* силикаты (тальк, серпентин, тремолит, хлорит), что предполагает низкие температуры (менее 300 °C) образования и существования углистых хондритов. Кроме того, они содержат включения оливина, пироксена, графита, магнетита, никелестого железа.

Углистые хондриты характеризуется повышенным содержанием углистого (углеродистого) вещества и летучих компонентов и наиболее близки по составу к солнечному веществу (исключая газы – H, He, N, O).

Ахондриты не содержат хондр, обладают кристаллической структурой, многие из них имеют большое сходство по минеральному и химическому составу с земными изверженными породами,

что предполагает их магматическое происхождение. По сравнению с другими типами метеоритов ахондриты характеризуются более низкими содержаниями никелистого железа. По соотношению главных минералов среди ахондритов выделяют оливинпижонитовые, диопсид-оливиновые, гиперстеновые, энстатитовые, авгитовые, гиперстен-плагиоклазовые и пижонит-плагиоклазовые разновидности. Наиболее близки к земным габброидам говардиты (состоят из гиперстена и анортита) и эвкриты (состоят из пижонита и анортита).

Проведенные масс-спектрометрические измерения показали, что изотопный состав C, O, Si, Cl, K, U метеоритов соответствует изотопному составу этих элементов Земли. Поэтому вероятно, что источники вещества планет и метеоритов имеют общую историю образования. При этом считается, что температуры конденсации Fe-Ni сплава, магнезиальных силикатов и основного плагиоклаза близки. Ранний высокотемпературный конденсат, по-видимому, соответствует времени формирования тугоплавких включений в хондритах, которые содержат шпинель и перовскит (например, в метеорите Allende).

Относительная распространенность тугоплавких элементов (Fe, Ni, Co, Cu, Cr, W, элементов платиновой группы, Re) в хондритовых метеоритах соответствует космической распространенности, и поэтому принято считать, что их состав отражает состав наиболее примитивного (первичного) вещества, из которого формировалась Солнечная система. Однако до сих пор единого мнения на происхождение метеоритов не существует.

5.3. Космическая распространенность элементов, нуклеосинтез

Космическая распространенность – расчетная относительная распространенность элементов во Вселенной. Содержания приводятся в нормированном виде на 10⁶ атомов Si.

Для оценки космической распространенности, прежде всего, используют данные о составе Солнца (Солнечной атмосферы) и метеоритов. Также учитывают состав Земли, Луны, звезд, газовых туманностей и космических лучей.

Состав Солнечной атмосферы для 70 элементов (преимущественно летучие элементы) был определен методом спектрального анализа. Первые данные были получены в 1929 г. В спектре Солнечной атмосферы по массе абсолютно преобладают водород (около 70 %) и гелий (около 28 %). На оставшиеся элементы приходится всего 2 %, особенно мало элементов с атомной массой больше, чем у железа. Для последних используются расчетные данные, основанные на гипотезах об образовании элементов. Прежде всего, для таких элементов учитывают данные по метеоритам – углистым хондритам. Концентрации в них тугоплавких элементов оказались близки (за исключением Li, Be и B) концентрациям в Солнечной атмосфере. Это послужило основанием для построения модели, в которой хондриты представляют собой первичный материал, из которого сформировались планеты Солнечной системы.

Важно отметить, что значения космической распространенности элементов – приблизительные величины, их невозможно точно определить, так как нельзя точно установить состав звезд и межзвездного пространства, который постоянно меняется в ходе радиоактивного распада элементов (и продолжающихся процессов нуклеосинтеза).

Основные закономерности распространенности элементов отражены на графике зависимости содержания элемента в нормированном виде на 10^6 атомов Si от его атомного (порядкового) номера Z (рис. 20).



Рис. 20. Космическая распространенность элементов

Из приведенного графика следует:

1) чрезвычайно высокая распространенность Н и Не, они составляют 98 %, а остальные, в том числе планетообразующие элементы, – только 2 %;

2) общее снижение распространенности до Z = 40–45 (приблизительно по экспоненциальному закону), затем кривая выполаживается;

3) очень низкая распространенность Li, Be и B и наоборот высокая Fe, Ni, Pb;

4) более высокая распространенность элементов с четными Z (правило Оддо – Гаркинса), а для отдельных изотопов с массовыми числами, кратными 4.

Нуклеосинтез – образование химических элементов в результате ядерных реакций. Согласно современным данным ядерной физики этот процесс был сопряжен во времени и пространстве с зарождением Вселенной по теории Большого взрыва и последующих реакций в недрах звёзд. Большой взрыв произошел 12,5–14 млрд лет назад в результате концентрации всей материи в небольшом объеме и ее переуплотнения. При этом выделилась огромная энергия, и реализовался синтез ядер химических элементов за счет реакций «горения». Теория Большого взрыва и последующие реакции в недрах звезд объясняют механизмы ядерных реакций и общую конфигурацию спектра космической распространенности элементов.

Исходным веществом для образования элементов является водород. Последующие события происходили в несколько стадий:

1. Горение водорода с образованием Не как основного продукта, а также синтез легких элементов (Li, Be, B).

2. Горение гелия. Ядра легких элементов вступают в ядерные реакции, формируя элементы с массовым числом А примерно до 20.

3. Горение углерода, образуются ядра в диапазоне А ~ 21–25.

4. Горение кислорода и кремния, образуются ядра в диапазоне A ~ 26-46.

5. Термоядерный синтез, образуются ядра в диапазоне A ~ 47-60 (Fe, Co, Cr).

6. Нейтронные и протонные захваты, приводящие к построению атомных ядер в диапазоне А более 60. Эта стадия происходит при исключительно высоких температурах. Различают s-процесс (захват медленных нейтронов), r-процесс (захват быстрых нейтронов), p-процесс (протонный захват).

ГЛАВА 6. ИЗОТОПНАЯ ГЕОХИМИЯ

6.1. Радиоактивность и ее виды, закон и уравнение радиоактивного распада

В изотопной геохимии изучаются отношения изотопов элементов. Изотопами называют атомы одного элемента, имеющие равное число протонов Z, но разное число нейтронов N. Они обладают практически одинаковыми химическими свойствами и различаются только по массе. Существуют также атомы разных элементов (см. рис. 9), имеющие разные Z, но одинаковые N (изотоны) и имеющие равные массовые числа A, но разные Z и N (изобары).

Изучение изотопных отношений элементов позволяет решать широкий круг задач, главными из которых являются геохронологические (определение возраста геологических объектов) и генетические (характеристика процессов их происхождения). Количественное измерение изотопов проводится в изотопных лабораториях на сложных точных и дорогостоящих приборах – масс-спектрометрах.

Радиоактивностью (от лат. radius – луч и activus – действенный) называется самопроизвольное превращение (или цепочка превращений) ядер родительских нестабильных атомов в нестабильные или стабильные ядра новообразованных дочерних атомов других элементов, сопровождающееся эмиссией частиц и/или излучением энергии. Самопроизвольное превращение (радиоактивный распад) происходит с изменением числа протонов Z и нейтронов N родительского атома.

Нестабильные изотопы, в свою очередь, делятся на естественные и искусственные. Естественные радиоактивные изотопы присутствуют в горных породах, водах, атмосфере, растительных и живых организмах, что обусловливает их природную радиоактивность. Искусственные радиоактивные изотопы получают в ядерных реакторах. Многие естественные и искусственно радиоактивные изотопы широко используются в медицине для диагностики и лечения заболеваний. Радиоактивность была открыта в 1896 г. Беккерелем, который обнаружил излучение урана, способное вызывать почернение фотоэмульсии и ионизировать воздух. Кюри-Склодовская первая измерила интенсивность излучения урана и одновременно с немецким ученым Шмидтом обнаружила радиоактивность у тория. Позднее Резерфорд и другие ученые определили, что радиоактивный распад сопровождается излучением трех различных типов, которым дали название α , β , γ , а также выделением рентгеновских лучей.

Альфа-лучи состоят из положительно заряженных альфачастиц (ядер атомов гелия); бета-лучи – из отрицательно заряженных частиц малой массы – электронов, гамма-излучение – это электромагнитная волна, несущая энергию. На шкале электромагнитных волн (табл. 3) гамма-излучение соседствует с рентгеновскими лучами, но имеет более короткую длину волны.

Таблица 3

Название	Диапазон длины волны, м	Диапазон частоты, Гц
Радиоволны	$3 \cdot 10^{5} - 3$	$10^3 - 10^8$
Микроволны	$3 - 3 \cdot 10^{-3}$	$10^8 - 10^{11}$
Инфракрасное излучение	$3 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-7}$	$10^{11} - 4 \cdot 10^{14}$
Видимый свет	$8 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{14} - 8 \cdot 10^{14}$
Ультрафиолетовое излучение	$4 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{14} - 10^{17}$
Рентгеновское излучение	$3 \cdot 10^{-9} - 10^{-10}$	$10^{17} - 3 \cdot 10^{18}$
Гамма-излучение	$< 10^{-10}$	$> 3 \cdot 10^{18}$

Классификация электромагнитных волн

Распад любого радиоактивного изотопа происходит по следующему закону: число распадающихся в единицу времени атомов пропорционально числу атомов, имеющихся в наличии в данный момент времени. Если образующийся в результате радиоактивного распада атом (дочерний изотоп) оказывается радиоактивным, то он также будет распадаться, образуются цепочки и общая скорость распада будет определяться самым медленно распадающимся изотопом.

Основное уравнение, описывающее все виды радиоактивного распада:

$$N = N_0 e^{-\lambda t},$$

где N_0 – первоначальное число радиоактивных родительских атомов в момент времени t = 0; N – число родительских атомов, оставшихся в процессе распада; e – основание натурального логарифма, равное 2,718...; λ – коэффициент пропорциональности (постоянная распада), который характеризует вероятность радиоактивного распада за единицу времени и имеет размерность с⁻¹.

На практике большое распространение получила величина периода полураспада, равная времени, в течение которого число родительских атомов уменьшается вдвое. Ныне получил широкое распространение термин «нуклид», введенный американским физиком Т. Команом в 1947 г. Нуклид – это вид атомов, характеризующийся составом своего ядра, в частности содержащимися в нем протонами и нейтронами. Таким образом, атомы также называются нуклидами, соответственно, выделяют нестабильные и стабильные нуклиды. Общее число известных нуклидов составляет около 1700, из них стабильны только около 260. Стабильные нуклиды не испытывают радиоактивных превращений. Нестабильные нуклиды называются радионуклидами, они самопроизвольно распадаются до тех пор, пока не достигнут устойчивой ядерной конфигурации. Существующие в природе радионуклиды в основном возникают в сложных цепочках распадов урана и тория и имеют периоды полураспада в очень широкой области значений: от $3 \cdot 10^{-7}$ с для ²¹²Ро до 1,4 · 10¹⁰лет для ²³²Th. Наибольший зарегистрированный период полураспада имеет изотоп теллура 128 Te – 2,2·10²⁴лет. Однако большинство образованных в реакциях нуклеосинтеза радионуклидов в природе уже не встречаются, так как скорости их распада велики в сравнении с возрастом планет Солнечной системы, и эти нестабильные радионуклиды уже распались.

6.2. Диаграмма нуклидов

Диаграмма нуклидов – это диаграмма, показывающая положение нуклидов в координатах Z и N (рис. 21). На ней стабильные изотопы, представленные затемненными квадратами, образуют полосу, окруженную нестабильными нуклидами. Наличие области стабильности означает, что стабильны только нуклиды с определенным соотношением Z и N. Отношение N к Z растет от 1 до ~3 с увеличением A.

Каждый квадрат представляет отдельный нуклид, который описывается числом протонов Z и нейтронов N, составляющих его ядро. Затемненные квадраты обозначают стабильные атомы, незатемненные – нестабильные или радиоактивные нуклиды.



Рис. 21. Фрагмент диаграммы нуклидов

Следствия из диаграммы нуклидов:

1. Стабильными являются главным образом те нуклиды, у которых N и Z примерно равны. До Са в ядрах N = Z, эти атомы очевидно стабильны.

2. Большая часть стабильных нуклидов имеет четные Z и N.

3. Менее распространены стабильные нуклиды с четным Z и нечетным N или четным N и нечетным Z.

4. Очень редки стабильные нуклиды с нечетными *Z* и *N*. Примеры стабильных нуклидов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Α	Ζ	Ν	Число стабильных нуклидов	Пример
четное	четное	четное	157	8 ¹⁶ O
нечетное	четное	нечетное	53	4 ¹⁰ Be
нечетное	нечетное	четное	50	₃ ⁷ Li
четное	нечетное	нечетное	4	${}_{5}{}^{10}\mathrm{B}$

Характеристики и число стабильных нуклидов О, Ве, Li, В

Для изотопной геохимии и геохронологии интерес представляет небольшая группа природных радионуклидов. Наличие их в природе объясняется рядом причин: не полностью распались, большой период полураспада (например, ⁸⁷Rb, ⁴⁰K, ²³⁸U, ²³⁵U, ²³²Th);

образуются при распаде долгоживущих природных радионуклидов $(^{234}\text{U}, ^{230}\text{Th}, ^{226}\text{Ra})$; образуются в природных ядерных реакциях $(^{14}\text{C}, ^{10}\text{Be}, ^{32}\text{Si})$.

6.3. Rb-Sr, K-Ar, ⁴⁰Ar/³⁹Ar, U-Th-Pb методы определения возраста геологических объектов

Rb-Sr метод. В основе Rb-Sr метода лежит β -распад ⁸⁷Rb, который превращается в ⁸⁷Sr с периодом полураспада 48,8·10⁹ млн лет.

Rb – щелочной металл группы IA. Он является рассеянным элементом и не образует собственных минералов. Его геохимия по сути определяется геохимией калия вследствие близости их ионных радиусов (у Rb ионный радиус 1,52 Å, у K – 1,38 Å) и, следовательно, возможности замещения калия рубидием во всех калийсодержащих минералах (мусковите, биотите, флогопите, лепидолите, ортоклазе, микроклине, а также глинистых минералах и в сильвине). Rb имеет два природных изотопа: ⁸⁵Rb (72 %) и ⁸⁷Rb (28 %).

Sr – щелочноземельный элемент группы IIA. Его ионный радиус 1,18 Å несколько больше, чем у Ca (1,00 Å). Он замещает кальций во многих кальцийсодержащих минералах (плагиоклазы, амфиболы, апатит, карбонаты). Кроме того, ионы Sr²⁺ могут быть захвачены калиевым полевым шпатом вместо ионов K⁺ с компенсацией зарядов путем замещения Si⁴⁺ на Al³⁺. Sr имеет четыре стабильных изотопа: ⁸⁸Sr (82 %), ⁸⁷Sr (7 %), ⁸⁶Sr (10 %), ⁸⁴Sr (0,5 %).

Концентрации Rb прямо пропорциональны количеству К-содержащих минералов и в магматических породах нормального ряда щелочности варьируют от менее чем 1 г/т (ультраосновные породы) до более 200 г/т в гранитах. Карбонаты обладают низкими концентрациями Rb. Геохимия Sr во многом определяется его изоморфизмом с Са, который насыщает, прежде всего, плагиоклазы с большой долей анортитового минала. Поэтому Sr варьирует от менее 1 г/т в ультрабазитах до 470 г/т в базальтах. В кислых породах содержания Sr начинают уменьшаться, достигая минимума в комендитах-пантеллеритах и щелочных гранитах (30 г/т). В карбонатах наблюдается максимум Sr (до 2000 г/т). В ходе фракционной кристаллизации Rb накапливается в расплаве и ведет себя как типичный некогерентный элемент. У Sr некогерентные свойства выражены слабее, поэтому при кристаллизационной

дифференциации отношение Rb/Sr в остаточной магме постепенно возрастает. В целом оно в магматических породах варьируют в широких пределах от 0,06 (базальты) до 1,7 (граниты).

Датирование минералов в магматических породах

Накопление радиогенного ⁸⁷Sr в богатом Rb минерале описывается уравнением:

$${}^{87}\text{Sr} = {}^{87}\text{Sr}_i + {}^{87}\text{Rb} \cdot (e^{\lambda t} - 1)$$
,

где ⁸⁷Sr – число атомов изотопа в единице массы минерала в настоящее время; ⁸⁷Sr_i – число атомов изотопа в единице массы минерала в момент его образования; ⁸⁷Rb – число атомов изотопа в единице массы минерала в настоящее время; λ – современная принятая постоянная распада Rb, которая составляет 1,42·10⁻¹¹ год⁻¹; t – возраст минерала, г.

Можно преобразовать уравнением путем деления на число атомов стабильного ⁸⁶Sr: ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)_i+ ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr ($e^{\lambda t} - 1$).

Это уравнение является основой для определения возраста Rb-Sr методом.

Для того чтобы решить уравнение относительно t, необходимо подставить кроме измеренных величин соответствующее значение первичного отношения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr_i на момент образования минерала. Если датируемый минерал сильно обогащен Rb и, соответственно, радиогенным Sr, то значение t не чувствительно к выбору ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr_i. Например, можно задать его равным 0,704, что соответствует современным основным вулканитам, содержащим Sr, происходящий непосредственно из мантии Земли. После этого уравнение может быть решено относительно t:

$$t = 1/\lambda \cdot \ln \{({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} - ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_i)/{}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr} + 1\}$$

Полученное значение *t* отвечает возрасту минерала, если он является замкнутой системой и выбрано приемлемое значение первичного отношения.

В идеале все минералы магматической породы должны давать одну и ту же датировку, которая может рассматриваться как возраст породы. При этом минеральные датировки для серии комагматичных пород являются согласующимися. К сожалению, расхождение датировок возникает чаще, чем согласие, поскольку нарушается условие замкнутой системы и происходят потери (или привнос) Rb и Sr. Такое нарушение может происходить как на магматической стадии (смешение магм, ассимиляция), так и на постмагматической (гидротермально-метасоматические преобразования). В таких случаях минеральные датировки не являются показателями возраста породы.

Изохронный метод датирования магматических пород

Фракционная кристаллизация магмы приводит к образованию серии пород с различным химическим составом и разными Rb/Sr, но все породы, образовавшиеся из одной первичной магмы, имеют одно и то же первичное отношение 87 Sr/ 86 Sr (рис. 22). Кроме того, мы можем принять, что время, требуемое для кристаллизации магмы, было относительно непродолжительным, и все образовавшиеся породы имели практически одинаковый возраст. При этих условиях комагматичных этой серии образцов уравнение: лля ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = (87 Sr/ 86 Sr)_i+ 87 Rb/ 86 Sr · ($e^{\lambda t} - 1$) представляет собой уравнение прямой линии y = b + mx в координатах 87 Sr/ 86 Sr(y) 87 Rb/ 87 Sr(x).

Точка пересечения с осью *x* отвечает значению *b* и характеризует первичное отношение (87 Sr/ 86 Sr)_i, а тангенс угла наклона прямой *m* связан с возрастом пород формулой $m = e^{\lambda t} - 1$.

Точки всех образцов этой комагматичной серии пород на диаграмме в координатах ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}-{}^{87}\text{Rb}/{}^{87}\text{Sr}$ будут лежать на прямой линии (если каждый член серии имел одинаковое (${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_i$ и если породы после кристаллизации были замкнутыми системами по отношению к Rb и Sr). Эта линия называется изохроной, так как все точки на ней имеют один и тот же возраст. Необходимо взять серию образцов, охватывающую максимальный интервал значений Rb/Sr, чтобы надежно определить наклон изохроны.

Изотопная эволюция Sr в серии образцов магматических пород может быть продемонстрирована графически (рис. 23). Породы сформировались из одной магмы, которая дифференцировала, и имели на момент времени t = 0 одинаковое ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, но разное количество Rb и, следовательно, разное ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr. Каждый акт распада ⁸⁷Rb уменьшает отношение ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr и увеличивает ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr в равной мере, следовательно, отношения сдвигаются вдоль линий с тангенсом угла наклона, равным 1. Количество образовавшегося ⁸⁷Sr тем больше, чем больше исходное содержание ⁸⁷Rb. Чем больше возраст серии пород, тем больше угол наклона изохроны.



Рис. 22. Изохронный Rb-Sr метод датирования магматических пород (HyperPhysics ©C.R. Nave, 2017)



Рис. 23. Rb-Sr изохрона для трахириолитов-комендитов района Зуун-Салаа [Воронцов, Ярмолюк, Сандимирова, 2008]

К-Аг метод. В основу традиционного К-Аг метода положен принцип радиоактивного распада 40 К с превращением его в 40 Аг. Зная константы распада, можно достаточно точно измерить концентрацию родительского и дочернего изотопов в породах или минералах и вычислить их возраст. Исходное уравнение для расчета возраста имеет следующий вид:

$$\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{40}\text{K}} = \frac{\lambda K}{\lambda K + \lambda \beta} \times (e^{(\lambda K + \lambda \beta)t} - 1),$$

где $\lambda K = 0,0557$ млрд лет – постоянная радиоактивного распада 12 % радиоактивного изотопа ⁴⁰K, который превращается в ⁴⁰Ar; $\lambda\beta = 0,472$ – постоянная радиоактивного распада 88 % радиоактивного изотопа ⁴⁰K, который превращается в ⁴⁰Ca. Возраст вычисляется по формуле

$$t = \frac{1}{\lambda K + \lambda \beta} \ln \left(\frac{\lambda K + \lambda \beta}{\lambda K} \times \frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{40}\text{K}} + 1 \right).$$

Калий является щелочным металлом и вместе с литием, натрием, рубидием и цезием располагается в группе IA периодической системы. Калий – один из десяти наиболее распространенных в земной коре химических элементов. Он является главным компонентом многих породообразующих минералов, таких как слюды, полевые шпаты, фельдшпатоиды, глинистые минералы.

Теоретические основы К-Аг метода датирования были разработаны примерно к 1950 г., и с того времени К-Ar метод стал широко используемым методом определения возраста К-содержащих пород и минералов. Калий имеет три природных изотопа, распрокоторых составляет: 39 K = 93,2581±0,0029 %, страненность 40 К = 0,01167±0,00004 % и 41 К = 6,7302±0,0029 %. Изотопный соаргона земной атмосферы составляет, соответственно, став ⁴⁰Ar = 99,60 %, ³⁸Ar = 0,063 % и ³⁶Ar = 0,337 %. Обычно при К-Ar датировании предполагается, что весь первичный ⁴⁰Ar имеет атмосферное происхождение и что количество радиогенного ⁴⁰Ar можно вычислить путем вычитания количества атмосферного аргона (рассчитанного по атмосферному соотношению ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar} = 295,5)$ из полного количества ⁴⁰Ar в образце.

Процесс вычисления значения времени Т по системе формул, учитывающих постоянные распада ⁴⁰К, количество ⁴⁰Ar и ⁴⁰К в породе, завершается получением значения Т, соответствующего возрасту минерала, если выполнены следующие условия:

1. За время существования минерала не происходит потерь радиогенного 40 Ar, образовавшегося в результате распада 40 K.

2. Минерал становится закрытой системой относительно ⁴⁰Ar вскоре после своего образования.

3. ⁴⁰Ar не привносится в систему извне.

4. Введена поправка на ⁴⁰Ar, захваченный из атмосферы.

5. На протяжении своего существования минерал является закрытой системой относительно К.

6. Изотопный состав К не меняется в результате фракционирования или какого-либо другого процесса, кроме распада ⁴⁰К.

7. Постоянные распада ⁴⁰К достаточно точны и на их значение не повлияли какие-либо процессы и условия среды, в которой находился минерал.

8. Концентрация ⁴⁰Ar и калия определена с достаточной точностью.

⁴⁰Ar/³⁹Ar метод. Этот метод является вариантом традиционного К-Аг метода. Теоретические основы этого метода и используемая аналитическая методика в целом те же, что и при традиционном К-Аг датировании. Отличие состоит в том, что при ⁴⁰Ar/³⁹Ar геохронологии не требуется непосредственного анализа калия (рис. 24). Основным преимуществом 40 Ar/ 39 Ar метода является возможность определения возраста на основе отношения 40 Ar/ 39 Ar, где ³⁹Аг образуется из ³⁹К в результате облучения образца быстрыми нейтронами. Для этого достаточно выделить аргон из образца в вакууме, очистить и измерить его изотопный состав на газовом массспектрометре. Величина J в формуле расчета ⁴⁰Ar/³⁹Ar возраста, характеризующая поток нейтронов, может быть определена с помощью мониторов – образцов известного возраста, облучаемых совместно с исследуемым образцом. Таким образом, отпадает необходимость определения абсолютных концентраций, и отсутствует неопределенность, связанная с негомогенностью образцов. Этот метод, следовательно, весьма удобен для датирования очень малых или редких образцов, таких, как метеориты или лунные породы и минералы. Минусом 40 Ar/ 39 Ar метода является то, что он мало пригоден для датировки тонкозернистых минералов, поскольку при подготовке их к анализу возникают потери ³⁹Ar. Кроме того, аналитическая база при использовании данного метода очень сложна, так как, к примеру, синтез ³⁹Ar производится облучением образца быстрыми нейтронами в ядерном реакторе. Развитием K-Ar метода является нейтронно-активационный вариант, в котором измеренный возраст определяется отношением ${}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$, а не отношением ${}^{40}\text{Ar}/{}^{40}\text{K}$, как в стандартной методике. Изотоп ${}^{39}\text{Ar}$ генерируется искусственно за счет облучения изотопа ³⁹К потоком нейтронов. Техника ³⁹Ar/⁴⁰Ar лежит в основе метода ступенчатых возрастных спектров применительно к K-Ar методу. В этой модификации K-Ar метода используется определение изотопного состава аргона, выделяемого в определенных температурных интервалах (ступенях) при

прогрессивном нагревании датируемого образца. Обычно используются минералы или породы, предварительно облученные нейтронами в ядерном реакторе. В итоге для определения возраста достаточно измерить отношение природного радиогенного изотопа⁴⁰Ar к искусственно генерированному изотопу ³⁹Ar. Однако в отличие от стандартной техники, предусматривающей однократное полное выделение радиогенного аргона при плавлении образца, в методе возрастных спектров используется ступенчатый нагрев (40 ступеней) вплоть до полного выделения аргона. Для каждой температурной ступени определяется величина отношения изотопов ³⁹Ar/⁴⁰Ar, позволяющая рассчитать изотопный возраст. Значения изотопных отношений и возраста, как функция доли выделенного аргона, могут иметь различный вид: «лестница вверх», «лестница вниз», «плато». Платообразный спектр, отвечающий одному возрасту для всех температурных ступеней, типичен для магматических минералов при отсутствии наложенных процессов, которые обычно искажают «плато». По характеру искажений можно в ряде случаев сделать заключение о возрасте наложенных метаморфических процессов. Пример Ar/Ar спектра представлен на рис. 25.



Рис. 24. Схема, демонстрирующая преимущества 40Ar/ 39Ar метода по отношению к K/Ar [Травин, 2016]



Рис. 25. Датирование плагиоклазов издолеритов Минусинской котловины (по: [Девонский вулканизм Минусинской ..., 2012])

U-Pb и Th-Pb методы. В этих методах используются следующие схемы распада:

 $^{238}U \rightarrow 8^{\circ}\alpha$ -частиц и 6 β-частиц \rightarrow^{206} Pb, период полураспада 4468 млн лет;

 235 U \rightarrow 7 а-частиц и 4 β-частицы \rightarrow^{207} Pb, период полураспада 704 млн лет;

 232 Th \rightarrow 6 а-частиц и 4 β-частицы \rightarrow^{208} Pb, период полураспада 14010 млн лет.

Естественный радиоактивный распад этих трех материнских изотопов позволяет выполнить три независимых определения возраста. Природный уран состоит из двух радиоактивных материнских изотопов ²³⁵U и ²³⁸U, период полураспада которых укладывается в рамки геологической шкалы. За пределы геологической шкалы выходит период полураспада ²³²Th – единственного долгоживущего природного изотопа тория. Для датирования может быть использован любой минерал, содержащий U и Th, например, циркон, монацит, апатит, ксенотим, алланит, уранинит или торит. Таким образом, для определения возраста используется анализ U, Th и Pb по минералам.

В U-Pb методе наиболее часто применяемым минералом является циркон. Совершенствование приборной базы привело к тому, что сегодня возможен анализ возраста по одному зерну циркона или крайне малому их количеству. Для наиболее часто анализируемых типов горных пород выделение циркона в раздробленном штуфе может быть произведено с использованием тяжелых жидкостей. Решающим звеном в датировании минералов U-Pb методом является масс-спектрометрический анализ изотопного состава свинца, урана и тория. Результаты определения возраста U-Pb методом обычно рассматривают графически относительно кривой согласованных значений изотопных отношений – конкордии. Диаграмма строится в координатах изотопных отношений 206 Pb/ 238 U – 207 Pb/ 235 U. Конкордия является геометрическим местом точек, для которых возраст, вычисленный по отношению 206 Pb/ 238 U, равен возрасту, определенному по отношению 207 Pb/ 235 U (рис. 26).



Рис. 26. Диаграмма изотопных отношений 206Pb/238U – 207Pb/235U с конкордией и изохроной по результатам измерений образцов. Изохрона проведена через квадратные точки – результаты измерений (по: [Dirks U-Pb zircon ..., 2001]). Она пересекает конкордию в точке, показывающей возраст объекта ~2,6 млрд лет

Подобную диаграмму можно также построить для отношений ²⁰⁸Pb/²³²Th и ²⁰⁷Pb/²³⁵U. Th-Pb метод имеет значительно меньшее практическое значение, чем U-Pb метод, так как он часто дает величины возраста, которые трудно или невозможно интерпретировать. Большим преимуществом U-Pb метода датирования является использование двух связанных систем с различными постоянными радиоактивного распада, что позволяет с помощью одного анализа проверить предположение о замкнутости системы в отношении U и

Рb. Система остается закрытой, если за время существования минерала ни Pb, ни U, ни Th, ни соответствующие промежуточные продукты распада не терялись минералом и не поступали в него. В этом случае оба значения U-Pb возраста будут согласованными, или конкордантными, если никакие другие радиогенные продукты распада не были вовлечены в минерал во время его образования. Это последнее условие, однако, не всегда выполняется.

Следует понимать, что именно в каждом случае анализируется. В метаосадочных породах возраст цирконов несет информацию о времени формирования пород, материнских по отношению к осадку. В метаморфических породах цирконы часто являются продуктами метаморфических процессов, которые в этом случае и будут датироваться. Существуют проблемы и при датировании магматических пород, поскольку в них, как правило, наряду с цирконами, образовавшимися при кристаллизации расплава и отражающими возраст породы, присутствуют и ксеногенные цирконы (захваченные ядра). Информация по ним может указывать на возраст древних источников вещества, добавленных в область магмообразования.

6.4. Стабильные изотопы H, O, S, C

Общая характеристика стабильных изотопов

Большинство встречающихся в природе элементов имеет несколько стабильных изотопов. Больше всего их у олова – 10, а в среднем – около трех на элемент. В природных процессах изотопы одного и того же элемента практически не разделяются и имеют одинаковую геохимическую историю. Заметное фракционирование наблюдается только для тех изотопов, которые имеют большую относительную разницу масс, то есть для изотопов легких элементов с порядковыми номерами < 40 (легче, чем Ca).

В геохимии рассматриваются закономерности распределения стабильных изотопов элементов в различных типах горных пород, руд, метеоритов, подземных водах и других природных образований. Эти данные обобщены в ряде монографий, например, в книге И. Хефса [1983].

Для стабильных изотопов H, Li, B, C, N, O, Si, S, Cl, Mg характерны:

1) низкие атомные массы;

2) большая относительная разница масс их изотопов;

3) образование связей с высокой степенью ковалентного характера;

4) тяжелый изотоп предпочтительно накапливается в твердой фазе, которая обладает более прочными связями по сравнению с жидкой или газообразной фазами.

Изотопы кислорода

В природе существуют три изотопа – ¹⁸О (0,1995 %), ¹⁶О (99,763 %), ¹⁷О (0,0375 %). Для изотопов кислорода чаще всего измеряют ¹⁸O/¹⁶O, ¹⁷О наименее распространен.

Изотопный состав кислорода в образце выражается как δ^{18} О. Эта величина определяется в промилле (‰) и характеризует разность отношений 18 O/ 16 O в образце и стандарте SMOW (Standard Mean Ocean Water). Стандарт SMOW определяет изотопный состав глубинной океанической воды Мирового океана:

 $\delta^{18}O = \{(({}^{18}O/{}^{16}O)_{obp} - ({}^{18}O/{}^{16}O)_{SMOW}) / ({}^{18}O/{}^{16}O)_{SMOW}\} \cdot 1000.$

Положительное значение δ^{18} О свидетельствует об обогащении образца ¹⁸О относительно стандарта SMOW, а отрицательное – об обеднении.

Изотопы кислорода используются в магматической геологии для характеристики процессов эволюции расплавов и в осадочной геологии для определения палеотемператур в древних бассейнах.

Изотопный состав минералов зависит главным образом от природы химических связей в нем. Минералы, в которых преобладают связи Si-O-Si наиболее богаты тяжелым изотопом кислорода, тогда как в минералах, содержащих связи Si-O-Mg и Si-O-Fe, значения δ^{18} О на 2 ‰ меньше, а в минералах со связями Si-O-Al на 4 ‰. Минералы можно расположить в порядке увеличения способности к концентрированию ¹⁸О: магнетит, ильменит, биотит, гранат, оливин, пироксен, роговая обманка, анортит, мусковит, средний плагиоклаз, щелочной полевой шпат, кварц, кальцит. Соответственно, это должно привести к увеличению δ¹⁸О примерно от +5 до +9 ‰ при увеличении концентрации SiO₂ в магматических породах в том случае, если они представляют собой последовательно дифференцированную серию. Однако при кристаллизации и фракционировании минералов происходит изотопный обмен как между расплавом и минералом, так и между сосуществующими минералами. Поэтому гранитные остаточные расплавы, полученные путем фракционирования, по изотопному составу кислорода не будут заметно отличаться от основных и ультраосновных пород, т. е. δ^{18} О в них не выйдет за пределы 5–7. Любые отклонения от этого интервала можно рассматривать как свидетельства контаминации магмы коровым веществом. Для гранитов, выплавленных из осадочных пород, δ^{18} О будет существенно выше, на этом основании различаются I- и S-граниты.

Значения δО и δD в морской воде близки к нулю и варьируют в незначительных пределах.

Облегченный изотопный состав океанов объясняется процессом осадкообразования, когда в условиях низких температур осуществлялся процесс фракционирования между океаническими осадками, концентрировавшими тяжелый изотоп кислорода ($\delta^{18}O = +12-+36$), и океанической водой, обогащавшейся легким изотопом кислорода. Низкотемпературную изотопную геотермометрию можно использовать также для оценки температур диагенеза, низкотемпературного метаморфизма и геотермальных систем как в континентальной, так и океанической коре.

Кислород атмосферы значительно обогащен ¹⁸О до +23,5 ‰ вследствие удаления ¹⁶О при дыхании растений и животных. Так, кислород выделяемый при фотосинтезе характеризуется средневзвешенным значениям δ^{18} О, равным +5‰.

Изотопы водорода

Изотопную систему воды нельзя рассматривать только по кислороду поскольку она в своем составе имеет и самый распространенный элемент во Вселенной – водород. Водород имеет два стабильных изотопа: протий (¹H) и дейтерий (²H (D)), и один радиоактивный с периодом полураспада около 12 лет – тритий (³H (T)).

Комбинация двух стабильных изотопов водорода и трех стабильных изотопов кислорода дает 9 изотопных конфигураций молекул воды, называемых изотопологами: $H_2^{16}O$, $H^2D^{16}O$, $D_2^{16}O$, $H_2^{17}O$, $HD^{17}O$, $D_2^{17}O$, $H_2^{18}O$, $HD^{18}O$, $D_2^{18}O$. При этом на $H_2^{16}O$ приходится 99,7 % природных вод, на $H_2^{18}O$ около 0,2 %. Все остальные изотопологи имеют значительно меньшие количества.

Изотопный состав водорода в образце выражается как δD . Эта величина определяется в промилле (‰) и характеризует разность отношений D/H в образце и стандарте SMOW:

$$\delta D = \{ ((D/H)_{obp} - (D/H)_{SMOW}) / (D/H)_{SMOW} \} \cdot 1000.$$

Давление пара различных по изотопному составу молекул воды обратно пропорционально их массам. Следовательно, давление пара молекул $H_2^{16}O$ значительно выше пара молекул $D_2^{18}O$. По этой причине водяной пар, образующийся при испарении жидкой воды, обогащен ¹⁶O и H, тогда как остающаяся вода обогащена ¹⁸O и D.

При образовании в облаках дождевых капель в результате конденсации водяного пара жидкая фаза обогащается ¹⁸О и D, так что изотопный состав первых дождевых капель подобен изотопному составу океанической воды. Продолжающееся преимущественное удаление ¹⁸О и D приводит к еще большему обогащению оставшегося пара ¹⁶О и H. Поэтому значения δ O и δ D в атмосферном водяном паре в процессе выпадения дождя, снега и града постепенно уменьшаются. Таким образом, пресная вода (метеорная вода), снег и лед имеют отрицательные значения δ^{18} O и δ D.

Значения δD большинства магматических, метаморфических и осадочных пород варьируют от -50 до -150 ‰ и свидетельствуют об их обеднении дейтерием относительно SMOW. Обеднение некоторых магматических пород δ^{18} О и δD обусловлено процессами обмена изотопами кислорода с метеорными водами, показанными Тейлором на примере Скайергардского массива где базальты в краевой зоне шириной 40 м обеднялись ¹⁸О [Фор, 1989].

Изотопы серы

Природная сера представлена четырьмя изотопами: ${}^{32}S(95,1\%), {}^{33}S(0,74\%), {}^{34}S(4,3\%), {}^{36}S(0,016\%)$. Изотопный состав серы природных объектов характеризуется

$$\delta^{34}S = (({}^{34}S/{}^{32}S)_{odp.} / ({}^{34}S/{}^{32}S)_{SCD} - 1)) \ 1000.$$

В качестве стандарта выбрано значение изотопного отношения ${}^{34}S/{}^{32}S = 0,0450045$ в троилите (FeS) железного метеорита Каньон Диабло (стандарт SCD), т. е. в сере, изотопы которой не подверглись фракционированию в земных условиях.

Сера присутствует во всех оболочках Земли и имеет многообразные формы существования. Вариации $\delta^{34}S$ вызваны двумя процессами:

1. Различными реакциями изотопного обмена между содержащими серу ионами, молекулами, твердыми телами. В результате ³⁴S обычно концентрируется в соединениях с наибольшей степенью окисления или в соединениях с наиболее прочными связями. 2. Восстановлением ионов сульфата до сероводорода некоторыми анаэробными бактериями. Бактерии отнимают кислород у сульфатных ионов морской воды и выделяют сероводород. Эта реакции происходит быстрее для ³²S, чем для ³⁴S.

В результате этих процессов происходит разделение изотопов серы:

1. Сульфиды и сероводород обогащаются легким изотопом серы, а сульфаты, концентрирующиеся в солевом остатке океанической воды, древних эвапоритах, обогащаются тяжелым изотопом. Океаническая вода также обогащена тяжелым изотопом относительно стандарта (δ^{34} S ~ +20).

2. Базальты, образующиеся при плавлении мантии, характеризуются изотопным составом серы, близким к метеоритному (δ^{34} S ~ +1).

3. Сульфиды изверженных пород образуют узкую область с наиболее слабым обогащением ³⁴S. Осадочные сульфиды и сульфиды гидротермальных месторождений показывают значительные вариации δ^{34} S, отражающие разные условия образования: окислительно-восстановительные, кислотно-щелочные (pH), температурный режим, изотопный состав рудообразующих гидротерм. Поэтому изучение изотопного состава серы сульфидов информативно при изучении генезиса руд.

4. Изотопный состав серы осадочных пород земной коры также сильно дифференцирован ($\delta^{34}S \sim$ от +40 до -40) из-за многообразия условий образования.

Изотопы углерода

Углерод представлен двумя изотопами: ¹²С (98,893 %) и ¹³С (1,107 %). Изотопный состав углерода природных объектов характеризуется

$$\delta^{13}C = (({}^{13}C / {}^{12}C)_{odp.} / ({}^{13}C / {}^{12}C)_{PDB} - 1)) 1000.$$

В качестве стандарта (PDB) выбрано значение изотопного отношения ${}^{13}C/{}^{12}C$ в углероде кальцита ископаемого моллюска Belimnitella Americana из меловой формации Пи-Ди, Южная Каролина, США.

На Земле существует два резервуара углерода – восстановленный углерод биогенной природы и карбонаты. В этих резервуарах изотопный состав углерода определяется фотосинтезом, при котором растения поглощают углерод и водород, и обменными реакциями между содержащими углерод ионами, молекулами, твердыми телами. Это приводит к следующим особенностям распределения изотопов углерода:

1. Биогенные соединения обогащены легким изотопом. В тропических растениях $\delta^{13}C \sim -28$ ‰. В CO₂ атмосферы $\delta^{13}C \sim -7$ ‰. В ископаемых углях $\delta^{13}C$ варьирует от -22 до -27 ‰, в континентальных нефтях – от -30 до -35 ‰, что доказывает их органическое происхождение. В природном газе (CH₄) $\delta^{13}C$ варьирует от -40 до -75.

2. Карбонаты обогащены тяжелым изотопом. Например, в системе CO_2 (атмосферный) – HCO_3 (растворенная) обменная реакция приводит к обогащению бикарбоната, а затем и карбоната тяжелым изотопом углерода ¹³С. В морских известняках δ^{13} С варьирует от +4,5 до -5,1 ‰. В геологических объектах глубинного происхождения в карбонатитах и алмазах δ^{13} С ~ 6 ‰, это близко к δ^{13} С в углистых хондритах.

ГЛАВА 7. ГЕОХИМИЯ ОБОЛОЧЕК ЗЕМЛИ

7.1. Ядро, мантия и земная кора

7.1.1. Внутреннее строение Земли

При изучении внутреннего строения Земли и уточнении главных границ раздела в её недрах – кора, мантия и ядро – на первом месте находится *сейсмологический* метод. Продольные, поперечные и поверхностные сейсмические волны, возникающие при землетрясениях, проходят через весь земной шар так, что с их помощью можно как бы прощупать всю Землю, определить мощность и плотность слоёв (рис. 27). Основываясь на сейсмических данных, в строении Земли выделяют кору, мантию и ядро.



Рис. 27. 3D-модель прохождения сейсмических P-волн сквозь Землю по данным сейсмической томографии [Evidence for long-lived ..., 2015]

Отмечены землетрясения (желтые точки-эпицентры), генерирующие сейсмические волны (желтые лучи), которые регистрируется на сейсмических станциях по всему миру (красные точки). Сейсмические волны преломляются или отражаются, когда они проходят через породы с различной плотностью и жёсткостью. Синим цветом показаны более плотные участки в мантии (аномалии), красным менее плотные аномалии.

Самая внешняя (приповерхностная) оболочка Земли называется земной корой или просто корой. Выделяют два главных типа земной коры: континентальная и океаническая, различающихся по строению, мощности и составу (рис. 28). Мощность континентальной земной коры изменяется от 35 км в пределах платформ до 75 км в молодых горных сооружениях (например, Анды). По современным данным, *океаническая земная кора*, в отличие от континентальной, характеризуется значительно меньшей мощностью, в среднем 6–7 км, и совсем другим строением.



Рис. 28. Строение континентальной и океанической земной коры [Короновский, Брянцева, 2013]

Глубже земной коры залегает *мантия*, в которой традиционно выделяют *верхнюю мантию* (до глубины 670 км) и *нижнюю мантию* (до глубины 2900 км). В подкоровой части верхней мантии (табл. 5) распространяются как Р-, так и S-волны, причем скорость тех и других с глубиной плавно возрастает, что объясняется уплотнением пород за счет возрастающего литостатического давления. Кора и мантия разделяются границей Мохоровичича (рис. 29), где скачком возрастает плотность пород от 3 до 3,3 г/см³ и Vp от 6,5 до 8 км/с. Находится эта граница на глубине от 7 км (под океанами) до 70 км (под складчатыми поясами). На ней происходит резкое увеличение сейсмических скоростей – от 7 до 8–8,2 км/с. Верхняя мантия в интервале глубин между 50 км для океанов (200 км для континентов) и 410 км получила название *астеносферы*. Две внешние сейсмические оболочки Земли (кора и подкоровая мантия), судя по характеру распространения в них упругих волн, ведут себя как твердое тело; по реологическому сходству они объединяются в *литосферу* (рис. 29).

В некоторых работах последних лет разрабатывается значительно более дробная схема дифференциации мантии [Пущаровский, 1995; Shen, Wolfe, Solomon, 2003], где авторы выделяют среднюю мантию (переходная зона между верхней и нижней мантией). В нижней мантии распространяются Р- и S-волны; их скорость монотонно увеличивается соответственно до 13 и 7 км/с. Масса мантии и коры соответственно составляет 68 % и 1 % от массы Земли. Граница между нижней мантией и внешним ядром находится на глубине 2891 км и носит название границы (раздела) Гутенберга.

Таблица 5

		Геосфера		Глубина, км	Веш	ественный состав
Земная кора		осфера сферные иты)	70	ма мет	Осадочные, агматические, гаморфические породы	
Мантия	Верхняя	Подкоровая мантия	тиГ отиц) еп	300)BHble	пироксен, оливин, гранат
		Астенос	фера	410	снсодн	
				670	pao 10p	гранат
	- ЖК б Переходный	слой	2700	Ульт] 1	шпинель,	
					2900	перовскит
•	Внешнее		5000	Fe, Ni, Si, C, H, S, O Fe + Ni		
ЭддК	Переходная зона		5200			
	Внутреннее		6371			

Общая схем а строения Земли (по: [Бетехтин, 2018] с изменениями)





Под нижней мантией залегает ядро Земли, на которое приходится 31 % массы Земли [Бахтин, 2009]. Во внешнем ядре скорость распространения Р-волн резко падает (до 8 км/с), а S-волны перестают распространяться вовсе. На этом основании предполагается, что *внешнее ядро* Земли находится в жидком состоянии. Сейсмические волны могут отражатся от границы внутреннего ядра и быть зафиксированы чувствительными сейсмографами на поверхности Земли. Эта граница известна как разрыв Буллена [Butler, 1995], а иногда и разрыв Леманн [Krebs, 2003].

Глубже 5150 км находится *внутреннее ядро*, в котором вновь начинают распространяться S-волны и возрастает скорость распространения P-волн, из чего следует вывод о твердом состоянии внутреннего ядра Земли [Аплонов, 2001]. Таким представляется внутреннее строение Земли по данным сейсмологии.

Фундаментальное положение описанной выше скоростной модели Земли состоит в том, что наша планета является радиально симметричным телом и состоит из серии концентрических оболочек, представляющих железистое ядро (сейсмические оболочки Е и G), силикатную мантию (B, C и D) и алюмосиликатную кору (A). Плотность оболочек закономерно возрастает к центру Земли. В современных моделях принимают, что в период образования Земли

происходил ее разогрев, плавление и последующая дифференциация. При этом литофильные элементы концентрировались в коре и мантии, сидерофильные и некоторые халькофильные – в ядре. По сравнению с мантией в коре преобладают некогерентные элементы. Предполагают, что первичным веществом, из которого образовалась Земля, являются хондриты, состав которых близок к составу силикатной части Земли.

7.1.2. Строение и состав ядра

Образование ядра

Одни из самых сложных вопросов при изучении эволюции нашей планеты – это вопросы механизмов и времени формирования земного ядра. Считается, что образование ядра связано с периодом аккреции планет, когда в результате ударных процессов началось частичное проплавление планеты [Кусков, 1982]. В результате процесса бародиффузионной дифференциации расплавленная металлическая фаза отделялась и «просачивалась» сквозь более тугоплавкую силикатную фазу к центру планеты, формируя ядро (см. рис. 56).

Возраст ядра определяется с помощью изотопных геохронометров. Согласно самым последним измерениям, основанным на вольфрам-гафниевой систематике, основная часть ядра и мантии обособились менее, чем за 30 млн лет [Rapid accretion and early ..., 2002]. Другими словами, ядро почти того же возраста, что и сама Земля. Образование ядра произошло одновременно с аккрецией Земли или сразу после неё [Labrosse, Poirier, Le Mouël, 2001]. Несмотря на возраст 4,5 млрд лет, ядро динамически активно. Предполагается, что геомагнитное поле, наблюдаемое на поверхности Земли, возникает во внешнем ядре в результате конвекции жидкого проводящего металла [Jacobs, 1987]. Проведенные наблюдения указывают на химическую и динамическую связь между ядром и мантией [Lay, Williams, Garnero, 1998]. Более того, ядро считается основным источником энергии для нашей планеты. Возможно, огромное количество энергии выделилось на раннем этапе в процессе формирования ядра и мантии от радиоактивного распада короткоживущих изотопов [Treatise on Geochemistry, 2014]. Некоторые исследователи предполагают, что в ядре содержится значительное количество калия, которое могло бы генерировать тепло внутри Земли [Jacobs, 1987].

Строение ядра

На основе сейсмических наблюдений и данных по каменным и железным метеоритам Иоганн Эмиль Вихерт в 1898 г. предположил наличие у Земли металлического ядра, окруженного внешней мантийной оболочкой. В 1906 г. в результате изучения прохождения сейсмических волн ядро Земли было обнаружено, как область низких скоростей [Oldham, 1906]. Значительно позже удалось подтвердить его наличие и более точно оценить размеры ядра [Gutenberg, 1959; Jeffreys, 1967].

Прямых данных о строении и составе земного ядра нет – вся информация получена косвенными геофизическими или геохимическими методами [Dziewonski, Anderson, 1981], а образцы вещества ядра не доступны, и вряд ли будут получены в обозримом будущем. Располагаясь в центре планеты, ядро имеет радиус 3480 км, что составляет более половины радиуса Земли.

На основе анализа скорости и затухания сейсмических волн было установлено, что ядро имеет слоистую структуру: внешнее ядро находится в жидком состоянии, а внутреннее – в твердом (рис. 30, 31). Температура границы раздела жидкость – твердое вещество между внутренним и наружным ядром достигает 6000 °С, как на поверхности Солнца [Boehler, 2000; Melting of Iron ..., 2013]. Некоторые исследователи на основании теоретических расчетов оценивают температуру внутреннего ядра выше 7000 °С [Anderson,, 1989; Stixrude Wasserman, Cohen, 1997].

Внешнее ядро расположено в интервале глубин 2900–5150 км. Скоростные и физические параметры [Короновский, 2006, Планета Земля ..., 2004, Сорохтин, Ушаков, 1991]:

- скорость продольных волн 8,06–10,36 км/с;
- скорость поперечных волн 0 км/с;
- плотность вещества 9–12,5 г/см³;
- температура 2500–5000 °С;
- давление 1340–3300 кбар (1 бар = 0,987 атм).

Внутреннее ядро имеет радиус 1225 км и занимает интервал глубин (по радиусу Земли) 5150–6371 км. Вариации значений основных параметров [Короновский, 2006, Лобковский, Никишин, Хаин, 2004, Hemley, Mao, 2001]:

- скорость продольных волн 11,03–11,26 км/с;
- скорость поперечных волн 3,5–3,67 км/с;

- плотность вещества 12,0–14,4 г/см³;
- температура 3500–6000 °С;
- давление 315–370 ГПа.

Температура внутреннего ядра выше температуры плавления железа. Однако, в отличие от внешнего ядра, внутреннее ядро не является жидким или даже расплавленным. Давление и плотность во внутреннем ядре настолько велики, что некоторые геофизики предпочитают интерпретировать внутреннее ядро не как твердое тело, а как плазму, ведущую себя как твердое тело [Absolute equation of state ..., 2002]. Существует также точка зрения, что внутреннее ядро находится в специфическом состоянии, схожем с аморфным, и его упругие свойства обусловлены именно давлением [Stixrude, Cohen, 1995]. Имеются также сейсмологические данные для дифференциального вращения между внутренним ядром и остальной Землей [Song and Richards, 1996; Su, Dziewonski, Jeanloz, 1996].



Рис. 30. Профили распределения основных физических параметров в недрах Земли (по: [Dziewonski, Anderson, 1981] с изменениями)



Рис. 31. Разрез Земли, показывающий её слоистую структуру и плотность на разных глубинах [Попов, 2018]

Состав ядра

Состав земного ядра является фундаментальной проблемой в геохимии, которая лежит в основе понимания происхождения, эволюции и динамики планеты. Считается, что внешнее ядро сложено железом или железом с никелем с добавками некоторых лёгких компонентов (рис. 32). В качестве лёгких компонентов рассматриваются кремний [Ringwood, 1975], сера, кислород [Сорохтин, 2002], никель [Mc Donough, 2003], содержание которых может составлять 5–15 % [Справочник по геохимии, 1990; Хаин, Короновский, 2007]. Прямые сведения о составе ядра отсутствуют, поэтому для его определения используются косвенные данные из нескольких источников (состав метеоритов, сейсмология, петрология и геохимия, ксенолиты мантийных пород, термодинамическое моделирование).

На сегодняшний день для земного ядра наиболее близким по составу является вещество железных метеоритов, т. е. реликтов ядер протопланет и астероидов. Учитывая то, что ядро земли претерпело более сложную и длительную эволюцию, чем метеориты, которые могли образоваться в гораздо меньших телах, а значит при других физико-химических параметрах, последние должны отличаться по составу от вещества земного ядра. Для того чтобы смоделировать состав ядра, нужно подобрать такое вещество, которое при соответствующих давлениях обладало бы установленной плотностью, а также нужно объяснить, почему внутреннее ядро остается твердым, несмотря на его более высокую температуру по сравнению с внешним ядром. Современные представления о составе ядра основаны на изучении метеоритов (рис. 33) и отражены в хондритовой модели Земли (табл. 6) Согласно этой модели валовый состав гомогенной Земли до ее дифференциации на оболочки был близок к составу метеоритов-хондритов. Другими словами, если из первичного хондрита убрать силикаты, которые впоследствии перешли в кору и мантию, то ядро должно состоять преимущественно из железа.



Рис. 32. Предполагаемый состав геосфер Земли и плотность на разных глубинах [http://files.school-collection.edu.ru]

Более того, для генерации магнитного поля все ядро должно быть хорошим проводником, а другого достаточно распространенного на Земле элемента, кроме железа, просто не существует. Обобщение сейсмологических и геохимических данных, а также результатов экспериментального изучения соответствующих систем при высоких Р-Т параметрах приводит к заключению, что ядро Земли состоит из железа на 80 мас. % или более [Treatise on Geochemistry, 2014].



Рис. 33. Фрагменты метеоритов:

а – метеорит-хондрит H5 (Чили), на заднем фоне миллимитровая линейка; *б* – метеорит (палассит) из кратера Бренхам (Канзас) размером 4,5×3 см

Таблица 6

	-	-	-
Элемент	Валовый состав Земли	Мантия	Ядро
Fe	32,0	6,26	85,5
0	29,7	44	0
Si	16,1	21	6
Mg	15,4	22,4	0
Ni	1,82	0,20	5,2
Ca	1,71	2,53	0
Al	1,59	2,35	0
S	0,64	0,03	1,9
Cr	0,47	0,26	0,9
Na	0,18	0,27	0
Р	0,07	0,009	0,20
Mn	0,08	0,10	0,03
С	0,07	0,01	0,20
Н	0,03	0,01	0,06
Total	99,88	99,83	99,97

Химический состав Земли и оболочек по хондритовой модели, мас. % [Treatise on Geochemistry, 2014]

С другой стороны, сейсмические исследования дают точный размер ядра [Treatise on Geochemistry, 2014], а из данных гравиметрии известна плотность ядра, и это накладывает на его состав дополнительные ограничения. Так как плотность ядра примерно на 5–10 % меньше, чем плотность сплавов железо-никель, то предполагается, что ядро Земли содержит больше легких элементов, чем железные метеориты. Единственными подходящими на эту роль компонентами в современной мантии Земли являются окислы же-

леза FeO и Fe₂O₃, суммарное содержание которых в мантийном веществе сейчас достигает приблизительно 8 % [Treatise on Geochemistry, 2014; Hf-W chronology of the accretion ..., 2009].

Таким образом, теоретически внешнее ядро представляет собой расплав железа с кислородом в соотношении 2:1, т. е. состав расплава Fe₂O. Другим важным компонентном ядра является никель (~ 5 мас. %), что в целом согласуется с сейсмическими данными [Jeanloz, 1990].

Формирование внешнего ядра, возможно, происходит за счет дифференциации вещества мантии, и ее можно представить реакцией

 $Fe_2(SiO_4) \xrightarrow{P(2900 \text{ км})} Fe_2O$ (расплав.) ↓ + SiO₂ ↑ + O ↑.

Внутреннее ядро является твердым, формируется по реакции Fe₂O (расплав.) $\xrightarrow{P(5100 \text{ км})} 2 * \text{Fe} (тв.) + O \uparrow$.

Определить состав ядра можно рассчитав первичный состав Земли и вычислив, какая доля элементов находится в других геосферах. Существуют определенные методы оценки состава ядра по геохимическим и космохимическим данным [Hf-W chronology of the accretion ..., 2009].

Несмотря на расчёты и эксперименты, имеются очень ограниченные данные о физических свойствах жидкого железа при высоких давлениях и температурах [Li, Fei, 2014]. Сейчас хорошо известно, что практически все известные в природе минералы претерпевают полиморфные превращения при высоких давлениях и температурах. Например, на глубинах переходной зоны (400-650 км) и нижней мантии (650-2900 км) оливин преобразуется в минерал со структурой шпинели, пироксен и гранат – в минералы со структурой ильменита и перовскита (см. рис. 42, 43). Железо имеет несколько полиморфных превращений. При низких давлениях устойчива модификация α -Fe, которая при P > 100 кбар преобразуется в плотноупакованную фазу є-Fe, устойчивую при высоких температурах вплоть до 3 Мбар (рис. 34). Предполагается, что как внешнее, так и внутреннее ядро сложены в основном є-фазой Fe, но в разных агрегатных состояниях. Физические свойства железа (плотность, температура плавления) при Р-Т параметрах ядра моделировались экспериментальными и теоретическими методами [Anzellini, 2013]. Довольно надежно установлено, что на границе ядро-мантия (1,4 Мбар) Т_{пп (ε-Fe)} = 2400–3000 °С. При этих Р-Т параметрах плотность жидкого железа в экспериментах ~ 12,8 г/см³, что на 5–6 % превосходит плотность внешнего ядра (12,14 г/см³) по сейсмологическим моделям. На границе внешнее – внутреннее ядро (3,5 Мбар) T_{nn} (ϵ -Fe) = 4700–5700 К. Плотность твердой ϵ -Fe при 3,3 Мбар и 5100 °C оценена равной 13,0 г/см³, что на 2–3 % больше, чем плотность внутреннего ядра (по сейсмологическим моделям) на его границе с внешним.



Рис. 34. Фазовые диаграммы состояний железа при высоких давлениях [Boehler, 1993]

Таким образом, рассчитанная из сейсмических измерений плотность внутреннего и внешнего ядра не совпадает с соответствующей экспериментально определяемой плотностью фаз железа при данных РТ-условиях. Установленое несовпадение или «дефицит плотности» для внешнего жидкого ядра – 10 % и для внутреннего твердого ядра – 2 %. Поэтому следует предположить, что в состав ядра также входят более легкие элементы.

Наиболее подходящий дополнительный компонент по распространенности и плотности – это никель, возможно образующий во внутреннем ядре сплав с железом, по аналогии с метеоритами. Расчетное содержание никеля во внутреннем ядре составляет 10–20 % [Stixrudeet al, 1997].

По сравнению с внутренним ядром, на которое приходится лишь 2 % всей массы Земли, внешнее ядро имеет гораздо бо́льшую массу (29 %). Плотность внешнего изменяется в интервале 10,0-11,4 г/см³ (см. рис. 31). Лабораторные эксперименты при высоких давлениях показывают, что при 1400 Кбар, характерных для границы мантии и ядра, плотность чистого железа составляет около 11 г/см³, что выше фактической плотности этой части планеты. Таким образом, во внешнем ядре присутствует некоторое количество лёгких компонентов. На сегодняшний день достаточно распространенными разбавителеми железа во внешнем ядре рассматриваются водород или сера. Так, расчёты показывают, что смесь 87 % железа + 11 % серы + 2 % никеля соответствует плотности внешнего ядра, она начинает плавиться уже при 1000 °С, оказываясь полностью расплавленной при 1400 °С. Таким образом, присутствие серы во внешнем ядре способно существенно понизить его температуру плавления. Этим удается объяснить наличие более холодного, но жидкого внешнего ядра при более горячем, но твердом внутреннем ядре.

С точки зрения геофизики наиболее предпочтительными легирующими компонентами железного ядра являются сера, кремний и кислород. Космохимические оценки подтверждают, что ядро должно содержать около 2 мас. % S, а экспериментальные данные свидетельствуют [Hidden carbon in Earth's ..., 2014], что структура внутреннего ядра согласуется со свойствами Fe-карбидов. Недавние исследования физико-химических свойств карбидов железа [Prescher, Prakapenka, 2015] показали, что они являются вероятными фазами во внутреннем ядре, так как они наиболее точно отражают наблюдаемые параметры внутреннего ядра (плотность, V_P и V_S).

По современным оценкам главными кандидатами на роль легкого элемента в жидком ядре считаются Ni, Si и O [Литасов, Шацкий, 2016b]. Наиболее обоснованной на сегодняшний день является модель ядра Земли с содержаниями (мас. %): Si = 5–6; O = 0,5–1,0; S = 1,8–1,9; C \approx 2,0, при этом во внутреннем ядре может преобладать карбид Fe₇C₃ [Литасов, Шацкий, 2016а].
Последние эксперименты по измерению скорости звука в железо-никеливых сплавах с примесью кремния (при 166 ГПа и 2800 °C) доказывают, что кремний является одним из основных элементов – около 5 % по весу во внутреннем ядре Земли [Sound velocity of iron-light ..., 2016]. Таким образом, система Fe–Ni–S занимает важное место в проблематике состава и физических свойств ядра Земли. Определение состава ядра Земли помогает понять природу магнитных и электрических полей, гравитационные характеристики, величину теплового потока, а также имеет важнейшее значение для геодинамики.

Рост внутреннего ядра

Внутреннее ядро растет примерно на миллиметр каждый год и разделено на восточное и западное полушария. Эти полушария кристаллизуются по-разному и имеют различные кристаллические структуры [Alboussière, Deguen, Melzani, 2010]. Считается, что западное полушарие кристаллизуется быстрее, чем восточное полушарие [Deguen, 2012]. Теоретически восточное полушарие внутреннего ядра может плавиться. Полушария на поверхности внутреннего ядра разделены резкими границами, которые размываются с глубиной, указывая на очень медленное вращение внутреннего ядра.

Внутренний рост ядра создает плотный, богатый железом F-слой. Чтобы F-слой истощался более легкими элементами и насыщался железом с более низкими скоростями Р-волн, должно происходить одновременное плавление и затвердевание внутреннего ядра. Для этого необходимо неравномерное изменение температуры на внутренней границе ядра. Одним из объяснений этой неоднородности температуры является процесс смещения внутреннего ядра, когда приподнимается одна сторона внутреннего ядра, способствуя локальному плавлению, а противоположная сторона погружается, способствуя локальному затвердеванию (рис. 35). Поскольку одна сторона внутреннего ядра плавится, а другая сторона затвердевает, внутреннее ядро как бы смещается вбок. Ситуация аналогична альпийскому леднику, где затвердевание (накопление льда в этом случае) происходит на одном конце, таяние происходит на другом, а поток ледника несет лед от места его накопления до места его таяния.



Рис. 35. Модель роста внутреннего ядра (по: [Alboussière, Deguen, Melzani, 2010])

Синий слой представляет собой плотный слой, подобный наблюдаемому сейсмически Fслою, формируется над внутренним ядром в результате локального плавления кристаллического внутреннего ядра. Показан процесс гетерогенного роста внутреннего ядра, который является результатом плавления и затвердевания в противоположных полушариях

Анизотропия внутреннего ядра

В конце прошлого века в результате мнгочисленных сейсмологических наблюдений некоторыми исследователями [Morelli, Dziewonski, Woodhouse, 1986; Song, Helmberger, 1993] была обнаружена анизотропия внутреннего ядра, при которой распространение сейсмических волн происходит вдоль полярной оси Земли на 1% быстрее, чем в экваториальном направлении. Вероятное объяснение анизотропии внутреннего ядра связывают с пластической деформацией железа (основной компоненты ядра), обнаруженной в экспериментах при давлениях свыше 2 Мбар [Vinnik, Romanowicz, Breger, 1994].

В 2015 г. анализ сейсмических волн позволил группе геологов сделать вывод, что ядро у Земли не двухслойное, а трёхслойное [Wang, Song, Xia, 2015]. Согласно последним сейсмическим данным, твердое внутреннее ядро Земли состоит в свою очередь из двух частей (рис. 36). Кристаллы железо-никелевой части ядра, как и положено, ориентированы в направлении север-юг, вдоль линий магнитного поля Земли. А кристаллы вновь обнаруженного ядра

магнитны и расположены перпендикулярно – в направлении западвосток, а не с севера на юг (рис. 36, б). Эта ориентация не сопадает ни с осью вращения Земли, ни с магнитным полем. Ученые полагают, что определенное геологическое событие около 500 млн лет назад вызвало развитие этой центральной части внутреннего ядра.



Рис. 36. А – Схематическая структура ядра Земли на основе многочисленных сейсмологических данных [Wang, Song, Xia, 2015]; б – 3D-модель внутреннего ядра Земли

Вертикальные полосы обозначают амплитуду анизотропии сейсмических волн в полярном и экваториальном направлениях: 1 – низкая скорость, слабое затухание; 2 – высокая скорость, сильное затухание. Модель отображает низкую V_P в слое F, изотропную структуру верхней части внутреннего ядра в разных полушариях и наличие дополнительной сердцевины во внутреннем ядре [Deuss, 2014; Souriau, Calvet, 2015].

Граница ядро – мантия

Поверхность ядра (раздел Гутенберга) расположена на глубине 2891 км. Было установлено, что в мантии до 200 км от поверхности ядра (слой D") происходит скачкообразное увеличение плотности с 5,55 до 9,9 г/см³ (см. рис. 30, 31), сопровождающееся резким уменьшением скорости распространения продольных волн (с 13,7 км/с в нижней части мантии до 8 км/с в верхней части ядра), и показано, что эта поверхность раздела не пропускает поперечные волны [Dziewonski, Anderson, 1981]. Сейсмическая томография земного ядра показала [Morelli, Dziewonski, 1987, Liu, Gu, 2012], что его поверхность неровная и на ней существуют отклонения от равновесной фигуры эллипсоида вращения (рис. 37).



Рис. 37. Рельеф земного ядра по данным сейсмической томографии Земли (по: [Morelli, Dziewonski, 1987; Steinberger, Torsvik, 2012]) и схематичная 3D-модель (по: [Becker, 2010]) поверхности ядра (красные-менее плотные и синие участки – более плотные)

Вероятнее всего, выявленные термические и композиционные неоднородности (депрессии) в подошве нижней мантии мощностью около 100 км ответственны за крупномасштабные тектонические движения в мантии Земли (см. главу 8.1.4): подъем диапиров (суперплюмов) и формирование вулканических горячих точек [Сорохтин, Ушаков, 2002].

Легкие элементы концентрируются в этих депрессиях на границе ядро – мантия, попадая туда из внутреннего ядра (рис. 38). Благодаря данному эффекту, возможно, и образуется зона сверхнизких сейсмических скоростей (ULVZ), которая фиксируется сейсмологами. Считается, что данная зона отражает неравномерное поступление энергии ядра в область мантии [Modelling of thermochemical plumes ..., 2008]. Поскольку температуры в ядре значительно превышают температуры мантии, процесс отвода тепла от границы ядро – мантия определяется либо чрезмерным накоплением тепла в ядре, либо инициируется погружением холодных субдукционных плит (рис. 38, см. главу 7.1.7), но, так или иначе, тесно взаимосвязан с геодинамическими процессами на поверхности [Добрецов, 2010]. Предполагается, что данный слой порождает огромные, направленные к поверхности Земли сквозьмантийные тепломассопотоки, называемые плюмами [Morgan, 1972]. Они могут проявляться на планете в виде крупных вулканических областей, как, например, на Гавайских островах, в Исландии и других регионах (см. рис. 37, 38). Особенности динамики вещества на границе ядромантия важны для понимания не только изменений скорости сейсмических колебаний в мантии, но и перемещений тектонических плит, приводящих к землетрясениям и развитию земного рельефа.



Рис. 38. Схемы генерации суперплюмов: *а* – плюмогенез в общем разрезе Земли [Maruyama, Santosh, Zhao, 2007]; *б* – разрез границы ядро – нижняя мантия и формирование зоны сверхнизких сейсмических скоростей в слое D'' (по [Garnero, 2000])

Несмотря на обилие высокоточных геофизических измерений [Helffrich, Kaneshima, 2010; Souriau, Calvet, 2015], многочисленные эксперименты при сверхвысоких давлениях и температурах [Li, Fei, 2014], накопленный объем изотопно-геохимических и космохимических данных [Hf-W chronology of the accretion ... 2009; Core-Mantle Partitioning ..., 2014], вопросы состава и строения ядра остаются далекими от однозначных решений. Возможное накопление избыточного тепла, выделение или поглощение летучих компонентов (например, H и C) жидким ядром совместно с другими процессами на границе ядро – мантия на глубине 2900 км и в слое D" над этой границей может инициировать мантийные плюмы и являться главным фактором перераспределения вещества в недрах планеты [Добрецов, Шацкий, 2012].

Совокупность лабораторных экспериментов и сейсмических данных приводит к выводу, что границу мантия – ядро следует рассматривать с точки зрения изменения химического состава, т. е. как границу раздела между силикатной мантией и железным ядром [Литасов, Шацкий, 2016а]. Мантия и ядро не находятся в термодинамическом равновесии и вследствие этого силикатное вещество мантии растворяется в расплавленном материале ядра. В результате такого химического взаимодействия на границе D'' может происходить дифференциация вещества с образованием железо-никелевого расплава, содержащего серу, кислород и кремний и формирующего внешнее ядро Земли. Тектоническая активность Земли, геохимическая эволюция мантии, её дегазация и генетически связанные с ними процессы формирования океанов, атмосферы и земной коры с присущими ей месторождениями полезных ископаемых, а также возникновение и развитие жизни на Земле, как это теперь все более чётко выясняется, в конце концов приводятся в действие и управляются планетарным процессом выделения земного ядра. Но этот главный планетарный процесс глобальной эволюции Земли, в свою очередь, полностью определяется составом вещества земного ядра.

7.1.3. Строение мантии

Мантия представляет собой наибольшую по объему и весу оболочку твердой Земли, простирающуюся от подошвы коры на минимальной глубине 6–7 км под зонами срединно-океанических хребтов до границы Гутенберга на глубине 2891 км.

При послойном расчленении верхней мантии (см. табл. 6) в ней выделяется зона пониженных скоростей (верхняя астеносфера), ограниченная на глубине 400 км разделом Леман. Помимо значительного уменьшения скоростей Р- и S-волн, эта зона характеризуется также повышенной электропроводностью (пониженным сопротивлением). Причинами перечисленных эффектов служат наличие в верхней астеносфере небольших (первые проценты) порций базальтового расплава, а также присутствие в ней воды. Таким образом, вертикальная расслоенность мантии определяется изменениями минералогии и структуры слагающих ее силикатов. Принято считать, что благодаря высокому давлению (от 1 до 136 Гпа) вещество мантии Земли, по-видимому, находится в твердом кристаллическом состоянии (за исключением более пластичной астеносферы, где оно, возможно, аморфно).

По сейсмическим данным в верхней мантии выделяются [Пущаровский, 2001] слой В глубиной до 400 км и С до 800–1000 км (некоторые исследователи слой С называют средней мантией). Глубже 400 км в верхней мантии вновь повсеместно распространяются как Р-, так и S-волны, причем их скорости увеличиваются с глубиной. Такая картина наблюдается до глубины 660 – 670 км, где проходит раздел верхней и нижней мантии. В нижней мантии выделяется слой D до глубины 2700 км с переходным слоем D1 от 2700 до 2900 км (см. рис. 29, табл. 5). Границей между этими частями мантии (верхней и нижней) служит слой Голицына, располагающийся на глубине около 670 км.

Литосфера и астеносфера

Наиболее жесткая верхняя часть мантии претерпела длительные процессы плавления и флюидно-магматической дифференциаци, здесь зарождаются магматические расплавы и восходящие флюидные потоки. В зависимости от степени плавления мантийного субстрата образуются магмы определенного состава, а в очагах магмообразования остаются тугоплавкие остатки (реститы) – дуниты (при степени плавления 30–60 %), гарцбуриты (при 10–30 % плавления), лерцолиты (1–10 % плавления) (рис. 39, 46). Этот реститоносный литосферный слой истощен более легкоплавкими и несовместимыми элементами и называется литосферной мантией.



Рис. 39. «Реститовые» жилы дунита в гарцбургите (офиолитовый комплекс North West Arm, Ньюфаундленд, 1971)

Литосферная мантия вместе с земной корой образует литосферу Земли. Вязкость литосферы составляет около 10²⁷ Пуаз. В строении литосферы выделяются подвижные области (складчатые пояса) и относительно стабильные платформы (кратоны). Мощность литосферы варьируется от 5 до 200 км. Под континентами толщина литосферы меняется от 25 км под вулканическими дугами и континентальными рифтовыми зонами до 200 км и более под древними платформами. Под океанами литосфера более тонкая и достигает минимальной отметки в 5 км под срединноокеаническими хребтами, на периферии океана, постепенно утолщаясь, доходит до 100-километровой толщины.

Наиболее крупными элементами литосферы являются литосферные плиты с размерами в поперечнике 1–10 тыс. км. В настоящее время литосфера разделена на семь главных и несколько малых плит. Границы между плитами проводятся вдоль зон наибольшей сейсмической и вулканической активности. Верхняя часть литосферы граничит с атмосферой и гидросферой. Атмосфера, гидросфера и верхний слой литосферы находятся в прочной взаимосвязи и частично проникают друг в друга.

Непосредственно под литосферной мантией располагается слой мощностью 150–400 км, в котором постоянно поднимается и затем растекается горизонтально вещество восходящих мантийных тепломассопотоков. Эта пластичная оболочка называется астено-сферой (астеносферной мантией), в которой около 3 % мантийного вещества находится в расплавленном состоянии и поэтому астено-сфера обладает пониженной вязкостью порядка 10^{19} – 10^{20} пуаз под океанами и 10^{21} – 10^{22} пуаз под континентами. Астеносферная мантия тоже является в значительной мере истощенной.

На рис. 40 видно, что астеносфера характеризуется несколько повышенной температурой в сравнении с окружающей мантией. При этом значительные температурные неоднородности верхней мантии отмечаются именно в горизонтальном разрезе. В областях восходящих мантийных тепломассопотоков (зоны COX, континентальных рифов, районы горячих точек) температура повышается и геоизотермы изгибаются в направлении поверхности Земли, а в районах нисходящих конвективных мантийных потоков (зоны субдукции) температура, наоборот, понижается.

Астеносфера является корнем процессов, вызывающих горизонтальные и вертикальные движения участков литосферы. Горизонтальный перенос вещества в астеносфере увлекает за собой литосферные пластины-плиты, оказывая влияние на движение литосферы [Хаин, Ломизе, 1995]. Подобным образом подъем поверхности астеносферы приводит к подъему литосферы, а в предельном случае – к разрыву ее сплошности, образованию раздвига и опусканию (последнее также возможно при «оттоке» астеносферы).



Рис. 40. Температурная и вязкостная модель Земли [Fabio Crameri, 2012]

Можно сказать, что астеносфера является активным, а литосфера – относительно пассивным элементом, а их взаимодействие определяет тектоническую и магматическую «жизнь» земной коры. В осевых зонах срединно-океанических хребтов, особенно на Восточно-Тихоокеанском поднятии, кровля астеносферы находится на глубине всего 3–4 км, т. е. литосфера ограничивается лишь верхней частью коры. По мере движения к периферии океанов толщина литосферы увеличивается за счет низов коры, а в основном верхов мантии и может достигать 80–100 км. В центральных частях континентов, особенно под щитами древних платформ, таких как Восточно-Европейская или Сибирская, мощность литосферы измеряется уже 150–200 км и более (в Южной Африке 350 км); по некоторым представлениям [Jordan, 1978], она может достигать 400 км, т. е. здесь вся верхняя мантия выше слоя Голицына должна входить в состав литосферы.

Трудность обнаружения астеносферы на глубинах более 150– 200 км породила у некоторых исследователей сомнения в ее существовании под такими областями и привела их к альтернативному представлению, что астеносферы как сплошной оболочки, т. е. именно геосферы, не существует, а имеется серия разобщенных «астенолинз». С этим выводом, который мог бы иметь важное значение для геодинамики, нельзя согласиться, так как именно указанные области демонстрируют высокую степень изостатической уравновешенности, ведь к ним относятся приведенные выше примеры областей современного и древнего оледенения (Гренландия и др.).

Причина того, что астеносферу не везде легко обнаружить, состоит, очевидно, в изменении ее вязкости по латерали или, иначе говоря, в уменьшении контраста между литосферой и астеносферой как в отношении скорости распространения сейсмических волн, так и в отношении электропроводности. Зависит это в конечном счете от уменьшения содержания в астеносфере расплава; в пределе отличие астеносферы от литосферы может состоять лишь в аморфизации вещества. И все это определяется величиной идущего из недр теплового потока: чем выше этот поток и, соответственно, геотермический градиент, тем на меньшей глубине происходит переход от литосферы к астеносфере и тем мощнее оказывается последняя.

7.1.4. Минералогия, петрология и модельный состав мантии

До глубины 350 км верхняя мантия (астеносфера) состоит из 57 % оливина, 29 % пироксена и 14 % граната (лерцолитовая модель) и имеет плотность около 3,38 г/см³. Плотность верхней мантии (слоя В) с глубиной увеличивается от 3,3–3,32 примерно до 3,63–3,70 г/см³ на глубине около 410 км. Увеличение плотности мантии с глубиной объясняется уплотнением её вещества под влиянием все возрастающего давления вышележащих мантийных слоев, достигающего на подошве мантии значений 1,35–1,40 Мбар. Особенно заметное уплотнение силикатов мантийного вещества происходит в интервале глубин 350–1000 км. Как показал А. Рингвуд, именно на этих глубинах многие минералы испытывают полиморфные превращения [Ringwood, 1975; Рингвуд, 1981].

На фоне постепенного увеличения плотности с глубиной в верхней мантии существуют области резкого увеличения плотности на отметках 350, 410, 500–550, 670 км. В условиях большого литостатического давления уменьшение межатомных расстояний в структурах минералов вызывает плавный рост плотности мантии. Резкое увеличение плотноти в узких диапазонах глубин указывает на фазовый переход минералов с исчезновением менее плотных структур и появлением более плотных (т. е. перестройку кристаллической структуры вещества в ходе «приспособления» к возрастающему давлению). Предположение о том, что расслоенность верхней мантии обусловлена фазовыми переходами силикатных минералов, не затрагивающими их химический состав, было высказано еще в 1930-х гг. Таким образом, вертикальная неоднородность мантии проявлена в смене парагенезисов и состава минералов в сторону появления все более плотных фаз с увеличением глубины (рис. 41).



Рис. 41. Строение внутренней части Земли и примеры кристаллических структур минералов в мантии [Hirel, 2012]

В настоящее время многие фиксируемые в глубинных геосферах фазовые переходы в мантии представляются следующим образом:

1. На глубине около 220 км (граница Леманн) переход вполне может соответствовать смене моноклинных структур пироксенов ромбическими [Mendelssohn, Price, 1997].

2. В диапазоне глубин до 300 км происходят переходы: плагиоклаз – шпинель на ~30 км, шпинель – гранат от 60 до 90 км. Гранат остается устойчивым до 300 км [Williams, Boggs, Ratcliff, 2005].

3. На глубине 350 км при температуре ниже 1500 °С пироксен и гранат испытывают серию фазовых переходов в мейджорит (мейджоритовый гранат) со структурой граната с увеличением плотности граната на 10 % [Жарков, 2012, Allegre, 1995]. Ряд других источников также свидетельствуют о существовании полиморфного перехода на глубине 350 км [Добрецов, Кирдяшкин, Кирдяшкин, 2001].

4. На глубине около 410 км при термобарических условиях 13–14 Гпа и 1300–1500 °С фазовый переход является преобразованием оливина (Mg₂SiO₄), находившегося в структуре ромбического ортопироксена, из фазы α в фазу β (вадслеит) со структурой ромбического диортопироксена [Тараканов, Веселов, 2014]. При даль-

нейшем увеличении давления вадслеит принимает структуру шпинели, увеличивая свою плотность на 8 %, а пироксен почти полностью переходит в гранат (рис. 41–43).

5. Перестройка кристаллической структуры минералов, когда β -оливин (вадслеит) принимает структуру γ -оливина (рингвудит) (рис. 43), происходит при давлении не менее 18 ГПа, что соответствует глубине 520 км [Shearer, 1990]. В результате чего в интервале 410–670 км (нижняя астеносфера) образуется однородное вещество, состоящее из 57 % шпинели, 43 % граната и 4 % пироксенов высокого давления. Плотность мантии в этом интервале увеличивается до 3,66 г/см³. Важнейший компонент химического состава зоны 410–670 км – вода, минералами-концентраторами которой являются вадслеит и рингвудит. Запас воды здесь, по некоторым оценкам, составляет ~0,1 вес. %, что эквивалентно покрывающей поверхность Земли водной оболочке мощностью 1 км [A systematic study of OH ..., 2005].

6. На границе верхней и нижней мантии (670 км) наблюдается резкое и сильное возрастание сейсмических скоростей. Здесь вероятно происходит следующий фазовый переход (рис. 43): шпинель и входящие в состав граната силикаты магния, железа и алюминия принимают структуру ильменита (91 %), а γ-оливин переходит в магнезиовюстит ((Mg,Fe)O) (или ферропериклаз) и постперовскит ((Mg,Fe)SiO₃) (или бриджманит).



Рис. 42. Фотографии полиморфных модификаций минералов мантии [https://home.hiroshima-u.ac.jp/kawazoe/html/Kawazoe03-Crystal-EN.html]





Строение нижней мантии существенно менее изучено по сравнению с верхней мантией, а возможный петрологический состав вытекает в основном из экспериментальных данных, полученных в условиях близких к давлению и температуре, характерным для глубин 700–2900 км. Например, предполагается, что на глубине от 700 до 1700 км среди минералов преобладают перовскитовые фазы и магнезиовюстит со структурой типа CaCl₂ [Kingma, Cohen, Hemley, 1995]. Далее идет зона раздела, где при давлениях в 70 ГПа (глубина порядка 1700 км) отмечена металлизация вюстита (FeO) [Oganov, Price, 2005; Oganov, Geoffrey, Scandolo, 2005]. При больших давлениях отмечается перестройка кремнезёма в стишовит с ромбической структурой типа рутила (TiO₂).

На глубине 2000–2200 км происходит перестройка стишовита в структуру α -PbO₂ [Experimental and theoretical ..., 1997], в настоящее время установленную в метеоритах и названную зейфертитом. На этих же глубинах при давлении порядка 90 ГПа также установлено начало перехода из высокоспинного в низкоспинное состояние атомов железа в структуре магнезиовюстита [Iron partitioning in Earth's ..., 2003]. Полиморфные переходы вещества мантии в зоне раздела II приводят к существенному увеличению плотности пород и скачку скорости упругих колебаний.

Участок нижней мантии 2200–2900 км характеризуется дальнейшим увеличением плотности пород и плавным нарастанием ско-

рости сейсмических волн. Предполагается, что вещество нижней мантии состоит преимущественно из постперовскита (Mg,Fe)SiO₃ и магнезиовюстита [Experimental evidence for ..., 2004]. Молярное отношение между этими минералами варьирует от 2:1 до 3:1. Вюстит и магнезиовюстит являются основными «переносчиками» железа в нижней мантии, да и в мантии вообще. Причём объёмная доля магнезиовюстита не превышает 19 % [Ross, 1997]. Под действием высоких давлений двухвалентное железо переходит в трёхвалентное, которое остаётся в структуре минерала. Одновременно при этом выделяется нейтральное железо, которое переходит в ядро [Experimental evidence for ..., 2004]. Вероятно, эти процессы дифференциации мантийного вещества наиболее активно протекают в слое D" (2700-2900 км). Объясняется это тем, что вюстит и магнезиовюстит в условиях высоких давлений характеризуются нестехиометрией состава, дефектами атомных решеток, политипией, изменением магнитного упорядочения, связанного с изменением электронной структуры атомов железа [Oganov, Price, 2005; Oganov, Geoffrey, Scandolo, 2005; Ono, Oganov, 2005].

Самые нижние участки мантии (в пределах 300 км) над разделом Гутенберга (сейсмологи выделяют их в качестве слоя D") характеризуются небольшим снижением скоростей сейсмических волн, предположительно обусловленным возрастанием температурного градиента вблизи границы ядра и мантии.

Проведенные в самые последние годы лабораторные эксперименты позволяют предполагать, что в данном слое происходит реакция внешнего ядра с силикатной мантией, в результате которой перовскит и ильменит разлагаются на металлическую и неметаллическую фазы [Бахтин, 2009]. Этот процесс дифференциации приводит к росту железистого ядра Земли и перемешиванию ее мантийной оболочки.

Происходит распад железосодержащих минералов в слое D" с отжатием части железа в ядро. Процесс распада приводит к возникновению тепломассопотоков (плюмов), которые поднимаются с границы ядро – мантия вверх [Morgan, 1972]. При этом наблюдается «размыв» верхней границы нижней мантии.

Петрология и модельный состав мантии

Имеется несколько источников сведений о составе и строении мантии. Они включают:

1. Прямые:

• выходы мантийных пород на земную поверхность, такие как масивы альпинотипных ультрамафитов и офиолитов;

- ксенолиты мантийных пород.
- 2. Не прямые:
- вулканиты, образующиеся при плавлении мантии;

• геофизические свойства, включая тепловой поток, плотность и скорости сейсмических волн;

• состав хондритов.

Глубинные ксенолиты (наряду с геофизическими и экспериментальными данными) являются важнейшим источником информации о составе верхней мантии. Вынос мантийных ксенолитов происходит в кимберлитовых трубках (рис. 47, 48) и вулканических аппаратах щелочно-базальтоидных магм и даже магм кислого состава. Среди них преобладают породы ультраосновного (рис. 44, 45) и основного состава (рис. 46). Изучение глубинных ксенолитов позволяет выявить гетерогенность и наметить основные типы верхней мантии.



Рис. 44. Ксенолит эклогита. Изометричные зерна Сг-пиропа с хром-диопсидом. Трубка Обнаженная, р. Оленёк, Якутия. Образец размером 10 см



Рис. 45. Ксенолит лерцолита в базальтовой лаве (Гавайские острова). Образец имеет ширину 8 см



Рис. 46. Гранатовый рестит из дацитовой лавы вулканического центра Эль-Джойазо в Альмерии, Испания. Состоит из кварца (серого), биотита (черного), мусковита и прочего. Диаметр ксенолита 7,5 см

Наличие ксенолитов зависит, прежде всего, от скорости транспортировки их к поверхности. Так, кимберлитовые трубки (рис. 47, 48) представляют собой естественные скважины, по которым двигаются так называемые транзитные расплавы. Они доставляют породы из нижней коры и верхней мантии с глубин до 250 км с высокой скоростью. Учитывая, что давление в мантии находится в прямой зависимости от глубины и определяет состав минеральных парагенезисов, можно оценить это давление по минеральному составу ксенолитов. В то же время при подъеме ксенолиты перемешиваются и при реконструкции их положения в вертикальном разрезе мантии используют статистический подход с усреднением данных по большому числу ксенолитов в разных объектах одного района. Основной критерий упорядочивания ксенолитов по глубине – оценка давления в мантии по минеральным парагенезисам с помощью схемы фаций мантии и особенностей состава минералов. Давление в мантии и глубина довольно хорошо коррелируют.

Стоит отметить, что ксенолиты отсутствуют в толеитовых и известково-щелочных базальтах, так как последние образуются при высоких степенях частичного плавления мантии. Таким образом, практически весь мантийный материал в толеитовых базальтах ассимилируется или сильно резорбируется.

Ксенолиты также отсутствуют в дифференцированных и бимодальных вулкано-плутонических сериях, так как такие серии, как правило, являются продуктами длительной эволюции магм в промежуточных коровых очагах (от первых десятков до тысяч лет), где также существуют все условия для растворения ксенолитов. Изучение ксенолитов позволяет выявить гетерогенность и наметить основные типы пород верхней мантии. Важно помнить, что состав любых объектов, доступных для непосредственного петрологического исследования, будь то офиолиты, метеориты или глубинные породы, все равно не идентичен составу современной мантии Земли.



Рис. 47. Современный вид карьера месторождения трубке Мир



Рис. 48. Блок-схема кимберлитовой трубки Мир [Костровицкий и др., 2015]: 1 – ПК подводящей дайки; 2 – КБ (фаза I); 3 – КБ (фаза II); 4 – ПК (фаза III); 5 – АКБ (фаза IV); 6 – внутритрубочная дайка мелкопорфирового кимберлита; 7 – продольное и поперечное сечения рудного тела Спутник-2 по данным эксплуатационной разведки)

Традиционно считается, что мантия имеет ультраосновной, перидотитовый состав. Перидотиты – это существенно оливиновые породы: дунит (> 90 % оливина), гарцбургит (оливин + ортопироксен) и лерцолит (оливин + ортопироксен + клинопироксен).

Верхняя мантия истощена (деплетирована) кремнеземом, щелочами, а также ураном, торием, редкими землями и другими некогерентными элементами благодаря выплавлению из нее базальто-

вых пород земной коры. В составе верхней мантии, согласно современным воззрениям, преобладают следующие химические элементы: Si, Mg, Fe, Al, Ca и O. В соответствии с химическим и минеральным составом петрологические модели верхней мантии получили название пиролитовой, лерцолитовой, пиклогитовой и эклогитовой. В настоящее время предложено несколько вариантов модельного состава верхней мантии. В простейшем из них она состоит из 25 % базальта и 75 % перидотита. Рингвуд назвал эту породу пиролитом, которая имеет широкие вариации минерального состава в зависимости от P-T условий: оливин (MgFe)₂SiO₄ + орто- $((MgFe)_2Si_2O_6),$ плагиоклаз $(CaAl_2Si_2O_8),$ пироксен шпинель $((MgFe)Al_2O_4)$. клинопироксен $((NaCa)_2(AlSi)_2O_6),$ гранат (Mg₃Al₂Si₃O₁₂). Предполагается, что из пиролита образуются базальтовая магма и остаточные продукты – дунит и перидотит. Пиролит существует в нескольких формах в зависимости от температуры и давления (рис. 49). Нормальная форма пироксенового пиролита характерна для глубин до 80 км (самая верхняя часть мантии под океанами), глубже она переходит в гранатовый пиролит на глубинах 80-400 км (до границы Леман). На поверхности Земли породы, приближающиеся по составу к пиролиту, встречаются редко. Они чаще всего образуют включения в алмазоносных трубках и базальтах или же присутствуют в виде высокотемпературных перидотитов.

На рис. 49 схематично показаны поля устойчивости. Поле устойчивости плагиоклазового пиролита нанесено по данным Green and Ringwood, полученным для упрощенных систем. Граница между полями устойчивости гранатового и пироксенового пиролитов определена непосредственно из опыта с пиролитовой смесью. Важно отметить, что она установлена по первому появлению граната. Переход от пироксенового к гранатовому пиролиту (содержащему бедные глиноземом пироксены) осуществляется в поле шириной по крайней мере 10 кбар при температуре свыше 1000 °C. По мере увеличения давления (при постоянной температуре) справа от границы возрастает количество граната в результате распада глиноземистого пироксена. Эта реакция идет до тех пор, пока весь потенциально присутствующий в виде твердого раствора в пироксенах гранат не закристаллизуется согласно реакции:

 $3MgSiO_3 \cdot xAl_2O_3 = xMg_3Al_2Si_3O_{12} + 3(1-x)MgSiO_3.$ глиноземистый энстратит пироп энстатит

Такую же реакцию можно привести и для клинопироксена.



Рис. 49. Фазовые соотношения в пиролите соответствующие условиям верхней мантии (по [Green and Ringwood, 1970])

Плагиоклазовый пиролит едва ли может встречаться в нормальных океанических областях. Однако в ограниченных районах с высоким тепловым потоком, маломощной корой и низким парциальным давлением воды плагиоклазовый пиролит может представлять собой устойчивую ассоциацию. Возможно, к таким областям относятся отдельные районы Японии и западная часть США с их тонкой корой, высоким тепловым потоком и скоростью сейсмических волн у границы Мохо менее 8 км/с. Плагиоклазовый пиролит может также встречаться под некоторыми островными дугами, отличающимися низкими значениями скоростей сейсмических волн в мантии, а также под срединно-океаническими хребтами. Вследствие изменения границы между полями гранатового и пироксенового пиролитов распространение последнего в мантии более ограниченно, чем это следует из модели [Green and Ringwood, 1970]. Новые данные показывают, что в океанической мантии пироксеновый пиролит переходит в гранатовый пиролит на глубине 70 км и переход зависит от распределения температур. Таким образом, распространение пироксенового пиролита ограничено глубинами между 30 и 70 км. Маловероятно, чтобы пироксеновый пиролит был устойчив под стабильными континентальными районами. Наличие этой ассоциации в виде альпинотипных перидотитов в ядрах складчатых сооружений свидетельствует о том, что ее формирование происходило при температурах, намного превышающих температуры, которые можно было бы ожидать под тектонически спокойными областями континентальной коры. Устойчивой ассоциацией в таких регионах должен быть гранатовый пиролит.

В отличие от теоретической пиролитовой модели верхней мантии более сложные модели, основывающиеся преимущественно на экспериментальных определениях состава пород, имеющих мантийное происхождение, предполагают в качестве исходного вещества мантии гранатовый лерцолит. Лерцолитовая модель предложена Л. В.Дмитриевым в 1969 г. В отличие от пиролитовой, она является эмпирической и основана на анализе большого количества каменного материала, собранного в рифтовых зонах срединно- океанических хребтов Мирового океана. Лерцолит верхней мантии состоит из смеси пяти частей перидотита-гарцбургита и одной части толеитового базальта океанических рифтовых долин. Рассчитанная плотность вещества мантии по лерцолитовой модели более точно соответствует сейсмическим данным, чем другие модели. Лерцолиты, возможно, представляют исходную мантию, а дуниты и гарцбургиты являются остатком после выплавившихся базальтов, которые отделились от мантийного вещества (рис. 50). Пиролитовая и лерцолитовая модели принципиально между собой не расходятся и подразумевают, что петрологический состав верхней мантии близок к таковому во всей более глубокой мантии.



Рис. 50. А – классификационная диаграмма перидотитов и пироксенитов, основанная на пропорциях оливина и пироксенов (красным показано возможное поле для исходных лерцолитов); б – схема соотношений между лерцолитами и гарцбургитами в координатах TiO₂-Al₂O (по: [Dowson, 1980])

Пиклогитовая модель предполагает доминирование пироксен- гранатовой ассоциации и имеет более чётко выраженный химический контраст с остальной мантией. Более частная эклогитовая модель допускает присутствие в верхней мантии эклогитовых линз и блоков. Все рассмотренные петрологические модели верхней мантии весьма обобщённые и гипотетические.

Также существуют модели верхней мантии, берущие в качестве исходного вещества Земли состав метеоритов, представленных углистыми и железистыми хондритами. Таблица 7, в которой приведен средний состав верхней мантии по трем моделям, демонстрирует замечательную особенность, а именно сходство абсолютно независимых оценок модельного состава мантии – пиролитовой, лерцолитовой и хондритовой. Видно, что независимо от принятой модели по крайней мере на 90 % верхняя мантия состоит из окислов кремния, магния и двухвалентного железа. Еще 5–10 % представлены окислами кальция, алюминия и натрия.

Таблица 7

Оксид	Пиролитовая	Лерцолитовая	Хондритовая
	модель	модель	модель
SiO ₂	45,2	45,3	48,1
TiO ₂	0,7	0,2	0,4
Al_2O_3	3,5	3,6	3,8
FeO	9,2	7,3	13,5
MnO	0,14	0,1	0,2
MgO	37,5	41,3	30,5
CaO	3,1	1,9	2,4
Na ₂ O	0,6	0,2	0,9
K ₂ O	0,13	0,1	0,2

Химический состав верхней мантии Земли, мас. %

Таким образом, на 99 % верхняя мантия состоит всего из шести окислов: SiO₂ – 45,16 %, TiO₂ – 0,22 %, Al₂O₃ – 3,97 %, MgO – 38,30 %, FeO – 7,82 %, CaO – 3,50 % (рис. 51). О, Si, Mg – главные петрогенные элементы верхней мантии, Fe, Al, Ca – второстепенные, а все остальные следует считать малыми элементами.

Малые элементы мантии принято делить на совместимые и несовместимые (см. главу 2.3). Совместимые элементы мантии относительно легко изоморфно замещают главные и второстепенные элементы в структурах минералов мантии. Например, Сг хорошо

совместим с Al, a Ni, Co хорошо совместимы с Mg и Fe. Несовместимые элементы сильно отличаются по размеру (радиусы атомов) и заряду от главных и второстепенных элементов мантии, и поэтому они не могут их изоморфно замещать в структурах минералов мантии. Примеры несовместимых элементов: K, Rb, Cs, Sn, W, Ta, Nb, Mo, P, Cu, Pb, As, Hg, Sb, Bi, B, C, S, U, Th и др.



Рис. 51. Состав современной мантии по пиролитовой модели [Ringwood, 1981]

7.1.5. Базальты как источник информации о составе мантии

Главным источником информации о составе литосферной мантии являются глубинные ксенолиты пород ультраосновного и основного составов, которые выносятся на поверхность Земли магматическими расплавами. Глубинные ксенолиты широко распространены в кимберлитовых трубках и в щелочных базальтах – продуктах деятельности вулканов центрального типа. Наличие ксенолитов зависит, прежде всего, от скорости транспортировки их к поверхности. Так, кимберлитовые трубки и вулканы представляют собой естественные скважины, по которым двигаются так называе-

мые транзитные расплавы. Они доставляют породы из нижней коры и верхней мантии с глубин до 250 км с высокой скоростью. Учитывая, что давление в мантии находится в прямой зависимости от глубины и определяет состав минеральных парагенезисов, можно оценить это давление по минеральному составу ксенолитов. В то же время при подъеме ксенолиты перемешиваются и при реконструкции их положения в вертикальном разрезе мантии используют статистический подход с усреденением данных по большому числу ксенолитов в разных объектах одного района.

В толеитовых базальтах ксенолиты отсутствуют, поскольку эти породы образуются при высоких степенях частичного плавления мантии и, следовательно, ксенолиты в них переплавляются (резорбируются). Ксенолиты также отсутствуют в дифференцированных и бимодальных вулкано-плутонических сериях, так как такие серии, как правило, являются продуктами длительной эволюции магм в промежуточных коровых очагах (от первых десятков до тысяч лет), где также существуют все условия для растворения ксенолитов.

Таким образом, изучение ксенолитов позволяет выявить гетерогенность и наметить основные типы пород верхней мантии.

Дополнительным источниками информации о составе мантии являются сами базальты, которые генетически связаны с родоначальными (первичными) расплавами, образующимися при частичном плавлении вещества верхней мантии. Базальты наиболее широко распространены в различных магматических сериях, что позволяет сравнивать их между собой по разным критериям: возраст, геологическая позиция, состав, геодинамическая обстановка проявления. Поэтому в геохимии важное значение приобрела *типизация* базальтов и мантийных резервуаров на основе их геохимических и изотопных параметров. Чтобы охарактеризовать области мантийных источников базальтовых лав, геохимик использует различные геохимические трассеры. Такими трассерами являются изотопные отношения дочерних элементов радиоактивных нуклидов и отношения концентраций несовместимых редких элементов. Расплав копирует эти индикаторные отношения из источника и переносит их к поверхности с небольшими изменениями или без искажений. При типизации базальтов используются различного рода бинарные диаграммы и спайдер-диаграммы с нормированием (делением на концентрацию соответствующего элемента в некотором эталоне, обычно ПМ) по примитивной мантии, на которых элементы располагаются в порядке уменьшения степени несовместимости слева направо (рис. 52). Где угол наклона спектра – это степень относительного обогащения/истощения несовместимыми элементами, форма спектра – это состав и генетические особенности источника вещества, фракционирование отдельных химических элементов – отражение процессов магматической дифференциации.



Рис. 52. Нормированные к примитивной мантии распределения редких элементов в базальтах океанических хребтов (N-MORB – красная кривая), океанических островов (OIB- зеленая кривая) и в континентальной коре (синяя кривая)

Пунктирная линия – содержание элементов в примитивной мантии. По горизонтальной оси слева направо на этих диаграммах расположен ряд элементов от более несовместимых к менее несовместимым, от наиболее мобильных к наиболее неподвижным и в порядке групп: LILE, HFSE, LREE, MREE, HREE. По вертикальной оси откладываются содержания элементов, нормированные на состав хондрита, примитивной мантии или N-MORB.

Таким образом, в спайдер-диаграммы закладывется одновременно классификационный и генетический принципы, поскольку анализ подобного рода диаграмм позволяет:

1) анализировать распределение сразу широкого круга элементов; 2) сравнивать между собой базальты различных геологических и геодинамических обстановок и, соответственно, различного генезиса;

3) оценивать закономерности эволюции состава базальтов во времени для одного геологического объекта;

4) проводить прямое сравнение петрогенных и редких элементов с близкой совместимостью (например, K-La, K-Rb, P-Nd, Ti-Sm, Al-Sc);

5) выявлять связь HFSE и REE близкой совместимости (Nb(Ta)-La, Zr-Sm).

В литературе по геохимии магматических пород используется понятие «магматический источник», а расплав, формирующийся непосредственно в этой области (например, зона плавления мантийного вещества), называется первичной магмой (рис. 53). Первичная магма – вещество (исходный субстрат), из которого при плавлении появляются исходные магмы (родительские). Исходной или родительской (родоначальной) называется магма, при дифференциации которой на производные сформировались определенные серии или ассоциации магматических пород. Вещественные параметры магматических источников предоставляют важную информацию для характеристики различных процессов магмообразования, например, при изучении вулканических пород срединноокеанических хребтов, океанических островов, зон субдукции и на континентах, включая внутриконтинентальные рифтогенные структуры и гранитоидные батолиты.

Выделяют несколько геохимических типов базальтов, из которых наиболее значимыми в «мантийной» геохимии являются деплетированная разновидность базальтов срединно-океанических хребтов (N-MORB), базальты океанических островов (OIB), островодужные базальты (IAB).

Базальты срединно-океанических хребтов (N-MORB, E-MORB). К базальтам E-MORB относятся геохимически обогащенные толеитовые базальты срединно-океанических хребтов. Они предоположительно являются производными относительно неистощенной магмы, образуются при подпитке хребта магмой мантийных струй и характеризуются несколько повышенными (до 0,4 %) содержаниями K₂O. Базальтами N-MORB называют толеитовые базальты срединно-океанических хребтов геохимически нормального типа. Для них, прежде всего, характерны низкие содержания K₂O (< 0,3 %) и повышенные содержания элементов группы железа. Содержание Ni, Co определяется магнезиальностью пород и связано с фракционированием оливина, содержание V, Sc – с фракционированием клинопироксена. Кроме того, N-MORB обеднены LILE (Rb, Cs, Sr, Ba), U, Th, LREE. Эти параметры определяются, прежде всего, деплетированным составом источника.



Рис. 53. Генетические соотношения первичной, родительской и производных магм [Арискин, Бармина, 2000]

Базальты океанических островов (OIB) варьируют по составу от толеитовых (нормальной щелочности) до щелочных. Все они относительно N-MORB обогащены некогерентными элементами, в том числе Ti, Cs, Rb, K, Ba, Sr, REE и обеднены Al. Щелочные базальты в максимальной степени обогащены некогерентными элементами. Геохимические характеристики OIB могут быть объяснены более низкой степенью плавления или плавлением мантии, обогащенной редкими литофильными элементами. Такое обогащение связывается с привносом глубинного вещества в связи с деятельностью горячих точек мантии.

Островодужные базальты (IAB) образуются в дифференцированных сериях субдукционных обстановок (активных континентальных окраин), могут быть толеитовыми и субщелочными (известково-щелочными). Эти серии базальтов в разной степени обеднены группой HSFE, в том числе TiO₂ (1 %), по отношению к LILЕ и REE. Толеитовые базальты типичны для незрелых океанических островных дуг и обладают нефракционированным распределением REE, известково-щелочные участвуют в вулканических ассоциациях зрелых островных дуг и активных континентальных окраин и характеризуются обогащением легкими редкими землями относительно тяжелых. Состав ІАВ определяется составом двух источников островодужных магм: мантийным клином и субдукционным компонентом, в качестве которого выступают водные флюиды, отделяющиеся от субдуцирующей океанической коры (слэба), а также расплавы, образующиеся при плавлении ее базитовой и осадочной части. Этот водный флюид воздействует на вещество мантийного клина, в результате чего в нем формируются материнские расплавы, обедненные неподвижными в водных флюидах Nb, Ta и Ті по отношению к К, Ва, Sr и легким редким землям La и Ce.

Базальты срединно-океанических хребтов (N-MORB) и океанических островов (OIB) представляют относительно большие объемы мантии и сопровождаются минимальной контаминацией при транспорте магмы через кору к поверхности Земли и, следовательно, сохраняют основные характеристки состава магматического источника, в котором не зафиксирован вклад субдукционной компоненты. Поэтому они важны для оценки состава мантийных резервуаров (мантийных источников магм).

7.1.6. Мантийные источники магм

По изотопно-геохимическим характеристикам выделяют главные мантийные компоненты (и соответствующие им мантийные источники).

Примитивная мантия отвечает составу силикатной части всей Земли в тот период ее образования, когда ядро уже отделилось, но кора еще не успела образоваться. Считается, что это начальный состав, из которого впоследствии образовалась земная кора и деплетированная мантия (рис. 54).



Рис. 54. Схема образования коры и деплетированной мантии [Nature of mantle ..., 1980]

Предполагают, что при расслоении Земли на оболочки Fe-Ni ядро выделилось на ранних этапах, тогда как силикатная кора образовывалась позднее. Земля принадлежит той группе планет, которая приближена к Солнцу, поэтому в период ее образования должна происходить потеря летучих компонентов. Следовательно, исходя из модели, согласно которой хондриты представляют собой первичный материал, из которого сформировались планеты Солнечной системы, состав примитивной мантии теоретически должен соответствовать составу хондритов, из которых удалены летучие и сидерофильные элементы.

Деплетированная мантия – область в мантии, которая деплетирована (обеднена) некогерентными элементами относительно примитивной мантии вследствие плавления и удаления расплавов (рис. 55). Из нее выплавляются базальтовые магмы с характеристиками N-MORB.

Обогащенная мантия – область в мантии, которая обогащена некогерентными элементами относительно примитивной мантии. При ее плавлении возникают магмы с параметрами ОІВ. Как уже отмечалось выше, состав ОІВ предполагает обогащенность нижней мантии литофильными элементами по сравнению с верхней мантией, возникновение мантийных плюмов, поднимающихся от границы ядро – мантия и выносящих эти элементы в верхние горизонты мантии (табл. 8).



Рис. 55. Разделение химических элементов в системе кора – мантия. По вертикали – содержания элементов в коре, обедненной мантии (DM) и MORB-базальтах по отношению к примитивной (необедненной) мантии

Таблица 8

Элемент, г/т	Примитивная мантия	N-MORB	OIB
Cs	0,032	0,0070	0,387
Tl	0,005	0,0014	0,077
Rb	0,635	0,56	31,0
Ba	6,989	6,30	350
W	0,020	0.010	0,560
Th	0,085	0,120	4,00
U	0,021	0,047	1,02
Nb	0,713	2,33	48,0
Та	0,041	0,132	2,70
K	250	600	12000
La	0,687	2,50	37,0
Ce	1,775	7,50	80,0
Pb	0,185	0,30	3,20
Pr	0,276	1,32	9,70
Mo	0,063	0,31	2,40

Состав мантийного резервуара и базальтов некоторых геодинамических обстановок (по: [Sun, McDonagh, 1989])

Окончание табл. 8

Элемент, г/т	Примитивная мантия	N-MORB	OIB
Sr	21,1	90	660
Р	95	510	2700
Nd	1,354	7,30	38,5
F	26	210	1150
Sm	0,444	2,63	10,0
Zr	11,2	74	280
Hf	0,309	2,05	7,80
Eu	0,168	1,02	3,00
Sn	0,170	1,1	2,7
Sb	0,005	0,01	0,03
Ti	1300	7600	17200
Gd	0,596	3,680	7,620
Tb	0,108	0,670	1,050
Dy	0,737	4,550	5,600
Li	1,60	4,3	5,6
Y	4,55	28	29
Но	0,164	1,01	1,06
Er	0,480	2,97	2,62
Tm	0,074	0,456	0,350
Yb	0,493	3,05	2,16
Lu	0,074	0,455	0,300

7.1.7. Дифференциация, неоднородность и конвекция вещества в мантии. Гравитационные аномалии

Дифференциация мантии

Общепринятая модель подразумевает, что мантия (или, по крайней мере, верхняя мантия) постоянно дифференцируется:

1. Мантия поднимается к срединно-океаническим хребтам, образуя базальтовую океаническую кору над слоем реститовых гарцбургитов.

2. Океаническая кора опускается обратно в мантию в зонах субдукции. Гидратированные серпентиниты (по лерцолитам и гарцбургитам) дегидрируются $(Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8 =>3Mg_2SiO_4 + Si(OH)_4 + 2H_2O)$, вызывая плавление базальтового слоя океанической коры и вышележащего мантийного клина, приводя к образованию андезитовых магм.

3. Андезитовые магмы фракционируют на пути к поверхности в сторону более кислых магм. В результате легкая гранитная кора континентальных окраин становится более устойчивой к разрушению и субдукции.

Изначально вещество Земли было однородным и в ходе его дифференциации (которая продолжается и сейчас) из него образовались ядро, мантия и кора. Происходящая в мантии и на её границе с ядром глубинная дифференциация вещества привела к концентрации более лёгких компонентов в верхних геосферах, а более тяжёлых - в нижних. Существующие представления о механизме дифференциации вещества глубинных геосфер недостаточно ясны и во многом противоречивы, в частности, вопрос о химическом составе ядра и процессе его формирования. Один из сложных моментов изучения этого процесса возникает за счёт значительного превышения температуры плавления силикатов на больших глубинах над адиабатической температурой мантии. Действительно, по наиболее вероятным оценкам, плавление силикатов мантии при высоких давлениях, господствующих на её подошве, превышает 7300 °C, тогда как температура мантии на этих же глубинах близка к адиабатической – приблизительно 3000 °С. Очевидно, что существование такого значительного температурного барьера (около 4500 °С) полностью исключает предположение о возможности выделения земного ядра за счёт его выплавления из мантии.

Именно это заставило предположить [Formation of an Interconnected ..., 2013, Primordial metallic melt ..., 2016], что в настоящее время выделение окислов железа из силикатов мантии происходит благодаря распаду твёрдых растворов под влиянием высоких давлений и диффузии окислов железа из кристаллов силикатов в межгранулярные пространства мантийного вещества (рис. 56).

Что касается мантии в целом, здесь протекают процессы фазовых превращений (см. рис. 43), сопровождающиеся расширением и сжатием вещества, и его медленных перемещений, имеющих, очевидно, конвекционный характер (см. рис. 59). По мнению многих исследователей, наряду с восходящими потоками вещества происходят и его латеральные (горизонтальные) перемещения на различных глубинных уровнях в нижней и верхней мантии.

Плавление мантии в зонах срединно-океанических хребтов приводит к образованию океанической коры, которая затем претерпевает интенсивное гидротермальное изменение, в результате кото-

рого из неё выносятся легкорастворимые элементы и затем она субдуцируется. Часть этой субдуцированной коры затем плавится (образующиеся расплавы формируют континентальную кору), а реститовый остаток погружается ещё глубже в мантию и становится частью резервуара обедненной мантии (DM, DMM). Таким образом, при извлечении континентальной коры из конвективной мантии последняя должна постепенно истощаться литофильными элементами. DM-резервуар является источником истощенных базальтов средне-океанических хребтов (N-MORB). Расплавы с низкой степенью плавления поднимаются вверх, обогащая субконтинентальную мантию и являясь источником щелочных базальтов. Кроме того, субдукция осадочных пород приводит к изменению состава субконтинентальной литосферы [Nature of mantle ..., 1980].



Рис. 56. Принципиальная схема, показывающая возможные механизмы формирования земного железного ядра из силикатов [Formation of an Interconnected ..., 2013]

Неоднородность и конвекция вещества мантии

В результате процессов дифференциации вещества в нижней мантии, вблизи ядра Земли возникла плотностная неоднородность (рис. 57). В процессе дифференциации возникла более плотная фаза – расплав железа (и других сидерофильных элементов) в кислороде, которая уходила в ядро. Оставшиеся, менее плотные фазы (MgO, SiO₂, O) иного химизма вместе с флюидными компонентами,

выходящими из ядра (H, C, O) порождают мантийные конвективные восходящие тепломассовые потоки (рис. 58, 59). Эти потоки поступают в верхние горизонты Земли и обуславливают ее эндогенную активность (тектонику, магматизм, метаморфизм и др.).



Рис. 57. Неоднородность мантии по данным сейсмической томографии [Kustowski Ekstrom, Dziewonski, 2008]

Цвета на шкале – это относительные изменения (в %) скорости сдвига Vp относительно средней на соответствующей глубине. Красные цвета соответствуют областям с более высокой средней температурой, а синие – областям с более низкой температурой.



Рис. 58. Сейсмотомографические изображения Земли:

а – трёхмерная карта сейсмической томографии до глубины 660 км (красным цветом показаны участки с большими скоростями сейсмических волн, синим – с меньшими скоростями) [Garnero, McNamara, 2008]; б – упрощенная томографическая объемная модель ядра и мантии Земли (более горячие мантийные плюмы (красный) поднимаются от поверхности ядра, более холодные фрагменты океанической коры (желтый, голубой в разрезе) опускаются к ядру Земли) (по сейсмическим данным [Crameri, Tackley, 2016])



Рис. 59. Схема тепловой конвекции в земной мантии. Красные области более горячие; синие области менее горячие. Горячее вещество поднимается вверх, остывает, затем холодный материал опять погружается

Важнейшие источники внутреннего тепла Земли в порядке убывающего значения: радиоактивный распад долгоживущих изотопов урана, тория, калия (сосредоточенных главным образом в веществе континентальной коры), гравитационная (или химикогравитационная) дифференциация вещества в глубоких недрах Земли и энергия приливного трения. Если бы внутреннее тепло, накапливающееся в Земле в результате действия описанных факторов, поступало к поверхности лишь путем обычной теплопроводности, т. е. кондуктивного теплопереноса, Земля неминуемо довольно быстро разогрелась бы до полного плавления. Именно то обстоятельство, что в мантии Земли теплоперенос осуществляется не только кондуктивным, но и конвективным путем, спасает нашу планету от перегрева. Мантийная конвекция подтверждается сейсмотомографическими данными, свидетельствующими о существовании в мантии на одних и тех же уровнях более разогретых участков (соответственно, менее плотных, с меньшими скоростями распространения сейсмических волн) и менее разогретых, уплотненных, высокоскоростных участков (рис. 58). Такая разница в плотностях (температурах) вызывает конвективную циркуляцию в мантии (рис. 59). Потоки тепла, продвигаясь от ядра вдоль границ этих скоплений, порождают плюмы, которые в свою очередь вызывают формирование таких геологических диковин, как Исландия, Галапагосы и Гавайи.

В последнее время распространена гипотеза влияния динамики Земли на распределение неоднородностей в нижней мантии [Сорохтин, Чилингар, Сорохтин, 2010]. Предполагается, что крупномасштабная неоднородность у основания мантии, возможно, сформировалась с началом конвекции в мантии (рис. 60) и до сих пор остается неподвижной относительно оси вращения Земли [Dziewonski, Lekic, Romanowicz, 2010], контролируя мантийную конвекцию и тектонику плит.



Рис. 60. Схема мантийной конвекции в разрезе экватора. Показаны две крупномасштабные неоднородности в нижней мантии на глубине ~2800 км [Dziewonski, Lekic, Romanowicz, 2010]

Гравитационные аномалии

С конвекцией и неоднородностью в мантии связано появление гравитационных аномалий Земли. Чем плотнее породы и меньше глубина их залегания (в литосфере и верхней мантии), тем больше гравитационные аномалии (крайние цвета на шкале), и наоборот (рис. 61). Тем не менее гравитационная неоднородность не связана с рельефом и главными топографическими особенностями Земли – океанами и континентами [Люстих, 1957]. Эта особенность объясняется изостатическим равновесием (изостазия), при котором менее плотная земная кора (средняя плотность 2,8 г/см³) «плавает» в более плотном слое верхней мантии – астеносфере (средняя плотность 3,3 г/см³), подчиняясь закону Архимеда. Таким образом, подошва более легкой (по сравнению с мантией) земной коры под континентами погружается в мантию на глубину пропорциональную величине возвышения.


Рис. 61. Современная комплексная гравитационная модель Земли по данным спутников LAGEOS, GRACE, GOCE и наземным данным [Core-Mantle Boundary ..., 2010]

В отличие от коры и мантии, выделяемым по геологическим данным (по вещественному составу) и данным сейсмологии (по скачку скоростей сейсмических волн на границе Мохоровичича), литосфера и астеносфера – понятия чисто физические, вернее реологические. Исходным основанием для выделения астеносферы – ослабленной, пластичной оболочки, подстилающей более жесткую и хрупкую литосферу, - была необходимость объяснения факта изостатической уравновешенности коры, обнаруженного при измерениях силы тяжести у подножия горных сооружений. Первоначально ожидалось, что такие сооружения, особенно столь грандиозные, как Гималаи, должны создавать избыточное притяжение. Однако, когда в середине XIX в. были произведены соответствующие измерения, оказалось, что такого притяжения не наблюдается. Следовательно, даже крупные неровности рельефа земной поверхности чем-то компенсированы, уравновешены на глубине для того, чтобы на уровне земной поверхности не проявлялось значительных отклонений от средних значений силы тяжести. Таким образом, исследователи пришли к выводу, что имеется общее стремление земной коры к изостазии, т. е. гидростатически равновесному состоянию земной коры, при котором, подчиняясь закону Архимеда (рис. 62), менее плотная земная кора (средняя плотность 2,8 г/см³) «плавает» в более плотном слое верхней мантии – астеносфере (средняя плотность 3,3 г/см³).



Рис. 62. 1 – Изостатическая модель по Дж. Эри [Watts A.B., 2001]. Различные цвета обозначают вертикальные блоки земной коры и горизонтальный слой мантии. Приведены значения плотности в г/см³; 2 – изостатическое вертикальное движение литосферы (серый) в зависимости от нагрузки (зеленый)

7.1.8. Плавление мантии

Мантия остаётся в твёрдом состоянии, несмотря на повышение температуры с глубиной. В результате плавления локальных участков мантии или земной коры образуются магматические расплавы. Очаги плавления располагаются на глубинах в интервале от 15 до 250 км.

Существуют следующие модели плавления:

1. Плавление за счет адиабатической декомпрессии (декомпрессионное плавление). Происходит быстрый подъём горячего пластичного мантийного вещества в область более низких из области высоких давлений. Без существенного изменения температуры происходит снижение давления, что приводит к началу плавления. Примером являются базальты срединно-океанических хребтов (*1* на рис. 63). 2. Нагревание глубинного вещества выше температуры плавления, т. е. выше температуры солидуса. Процесс плавления возможен за счёт привноса тепла горячих магм и сопровождающего их с более глубоких горизонтов потока флюидов. Источником тепла может быть горячая точка (внутренний район континентальной плиты продолжительного вулканизма с расплавами глубокого мантийного происхождения) или мантийный плюм (горячий мантийный поток, двигающийся от основания мантии у ядра Земли независимо от конвективных течений в мантии). Пример: траппы, рифты, базальты океанических островов (2, 6, 7 на рис. 63).

3. Плавление, вызванное привносом флюида H₂O, связано с дегидратацией гидроксилсодержащих минералов, имеющихся в горных породах. Если в глубинном веществе имеется вода, то температура плавления силикатного вещества понижается на десятки и сотни градусов (рис. 63). За счёт появления в системе свободной воды начинается плавление. Чем больше давление, тем больше воды может раствориться в силикатном расплаве. Если в магматическом источнике глубинного вещества имеются гидроксилсодержащие минералы, то при нагревании они разлагаются, происходит выделение воды, которая растворяется в возникающем магматическом расплаве. Примером минералов такого рода являются слюды, которые при нагревании выделяют до 4 мас.% воды. Например: базальты островных дуг (3, 4, 5 на рис. 63). В отличие от «сухих» систем, не содержащих воды, насыщенные водой магматические расплавы характеризуются не положительным, а отрицательным наклоном линии солидуса в рТ-координатах (рис. 64).



Рис. 63. Основные геотектонические обстановки:

срединно-океанические хребты; 2 – континентальный рифт; 3 – островные дуги;
активные континентальные окраины; 5 – задуговые бассейны; 6 – океанические острова; 7 – внутриплитный магматизм [IUGS, 1976]



Рис. 64. Диаграмма зависимости температуры и давления для «мокрых» и «сухих» расплавов

В отличие от «сухих» систем, не содержащих воду, насыщенные водой магматические расплавы характеризуются не положительным, а отрицательным наклоном линии солидуса.

Нередко при зарождении расплавов наблюдается последовательное проявление рассмотренных механизмов плавления, например: подъём астеносферного вещества в область пониженного давления приводит к началу его плавления; образовавшаяся магма внедряется в литосферную мантию и нижнюю кору, приводя к частичному плавлению слагающих их пород; подъём расплавов в менее глубинные зоны коры, где присутствуют гидроксилсодержащие минералы (слюды, амфиболы), приводит, в свою очередь, к плавлению пород при выделении воды.

Частичное плавление

Говоря о механизмах зарождения расплавов необходимо отметить, что всегда происходит лишь частичное плавление субстрата пород, а не полное (рис. 65). Так, например, базальтовый расплав образуется в результате процесса частичного плавления ультраосновного вещества мантии. Очаг плавления, возникающий при этом, представляет собой твёрдую породу, которая пронизана заполненными расплавом капиллярами. Дальнейшее развитие очага плавления связано с выжиманием этого расплава или с увеличением его объёма, приводящего к образованию магмы, насыщенной тугоплавкими кристаллами, т. е. «магматической каши». При достижении 30–40 объёмных % расплава эта смесь приобретает свойства жидкости и выжимается в область более низких давлений.



Рис. 65. Диаграмма TiO₂-Al₂O₃ для лерцолитов, гарцбургитов, дунитов и толеитовых базальтов [Brown & Mussett, 1993]

Лерцолиты имеют промежуточный состав между дунитами, гарцбургитами и толитовыми базальтами. В результате частичного плавления перидотитов на глубинах менее 100 км могут образоваться толеитовые базальты и гарцбургитовый тугоплавкий остаток. При высокой степени частичного плавления лерцолитов образуются толеитовые магмы и дунитовый тугоплавкий остаток

Если этот расплав по каким-то причинам не имеет возможности отделиться от рестита (остатка), он с течением времени может закристаллизоваться *insitu*. В результате этого формируется микроили мелкомасштабная неоднородность мантии, так как рестит и дифференциат имеют разные соотношения родительких и дочерних изотопов. Процесс повторного плавления такого «пудингового» субстрата может дать целую серию изотопно различных расплавов.

Подвижность магмы определяется вязкостью, которая зависит от ее химического состава и температуры. Максимальная вязкость свойственна магмам, которые образовались за счёт плавления вещества верхней континентальной коры при дегидратации минералов: они возникают при температуре 700–600 °C с максимальной насыщенностью кремнезёмом. Минимальной вязкостью обладают глубинные мантийные магмы, которые возникают при температуре 1600-1800 °C с низким содержанием кремнезёма (SiO₂). При сравнительно низкой вязкости расплав выжимается из межзерновых пор и фильтруется вверх. Скорость процесса составляет от нескольких сантиметров до нескольких метров в год. При попадании значительных объёмов магмы в трещины и разломы скорость подъёма расплавов увеличивается на несколько порядков. Так, согласно расчётам, скорость подъёма некоторых ультраосновных магм (кимберлиты, лампроиты, коматииты) достигала 1–10 м/с.

7.1.9. Строение, состав и зональность земной коры

Земная кора – внешняя твёрдая оболочка Земли, расположенная выше сейсмической границы Мохоровичича, на которой происходит резкое увеличение скоростей сейсмических волн от 7,6 км/с (продольные волны) и от 3,7 до 4,7 км/с (поперечные волны), что соответствует такому же скачкообразному росту плотности пород [Рингвуд, 1981]. В состав земной коры входят все известные химические элементы, преобладают О, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K. На О и Si приходится около 76 % ее массы (рис. 66). Водород, титан, углерод и хлор составляют 0,64 % массы земной коры. Согласно классической точке зрения, первичная земная кора сформировалась вследствие процессов магматической дифференциации [Condie, 1989; Taylor, 1989; Rudnik, 2003]. Данные процессы сопровождаются плавлением, флюидизацией и дегазацией глубинного вещества, оказывая существенное влияние на перераспределение массы внутри континентальной коры на всем протяжении геологической истории [Корообразующие магматические процессы ..., 1999; Rudnik, 2003]. В настоящее время наиболее обоснованным считается прирост континентальной коры за счет деплетированной мантии океанической коры, которая в зонах конвергентного взаимодействия плит формирует кору переходного типа островных дуг, а последняя после ряда структурно-вещественных преобразований превращается в континентальную земную кору [Сорохтин, Ушаков, 1991; Корообразующие магматические процессы ..., 1999; Ромашов, 2003]. Наряду с воздействием эндогенных процессов (магматизм, флюидизация, дегазация и т. д.) формирование земной коры также зависит и от экзогенных (физическое и химическое выветривание, разрушение, разложение пород, интенсивное терригенное осадконакопление)

факторов. Большое значение при этом имеет изотопная систематика магматических пород, поскольку именно магматизм несет в себе информацию о геологическом времени и вещественной специфике поверхностных тектонических и глубинных мантийных процессов, ответственных за формирование океанов и континентов, и отражает важнейшие особенности процессов превращения глубинного вещества Земли в земную кору [Тектоника Северной Евразии, 1980]. По сравнению с мантией земная кора сильно обогащена Na, K, H, умеренно обогащена Al, Ca, слабо обогащена Si, Fe и сильно обеднена Mg [Бахтин, 2009]. В ряде моделей средний химический состав земной коры отвечает андезиту [Тауlor, 1967]. Существует также «базальт-андезит-дацитовая» модель среднего химического состава корообразующих вулканических пород [Ярошевский, 1985; Poнов, Ярошевский, Мигдисов, 1990].



Рис. 66. Химический состав земной коры (по: [Вронский, Войткевич, 1997])

Таким образом, земная кора имеет «сиалический» состав (SiAl), т. е. в пересчёте на окислы, она в основном состоит из SiO₂ и Al_2O_3 . Мантия же в отличие от земной коры обогащена магнием и железом. Приведённые выше данные отражают лишь средний состав земной коры и общую геохимическую специфику этой геосферы. Океанический и континентальный типы земной коры суще-

ственно различаются по составу. Океаническая кора образуется за счёт магматических расплавов, поступающих из мантии, поэтому больше обогащена железом, магнием и кальцием, чем континентальная (табл. 9).

Таблица 9

	Тип коры		Земная
Компоненты	Континен-	Океаниче-	кора
	тальный	ский	в среднем
SiO ₂	57,23	48,17	55,24
TiO ₂	0,71	1,40	0,86
$A1_2O_3$	14,46	14,90	14,55
Fe ₂ O ₃	2,36	2,64	2,42
FeO	5,41	7,37	5,86
MnO	0,13	0,24	0,15
MgO	4,77	7,42	5,37
CaO	6,98	12,19	8,12
Na ₂ O	2,40	2,58	2,44
K ₂ O	1,98	0,33	1,61
H_2O	1,57	1,05	1,46
Средняя мощность, км	43,6	7,3	20,0
Средняя плотность, г/см ²	2,78	2,81	2,79
Macca 10 ²⁴ г	18,07	6,09	28,46

Химический состав земной коры (по: [Вронский, Войткевич, 1997])

Существует два типа земной коры: континентальная и океаническая. Континентальная кора покрывает 41 % поверхности Земли. Она охватывает сушу всех континентов, шельфовые области и континентальный склон. Океаническая кора слагает 59 % поверхности Земли, охватывая в основном океаническое ложе и срединноокеанические хребты (СОХ, mid-ocean ridge).

Континентальная кора

Мощность континентальной коры в среднем составляет 40 км. В ней выделяется три слоя (рис. 67):

1. Самый верхний слой, распространенный не повсеместно, – это чехол из осадочных пород (известняков, песчаников и глин) мощностью до 10 км в пределах платформ, до 20 км в тектонических прогибах горных сооружений. Средняя плотность слоя 2,5 г/см³. Vp меньше 5 км/с.

2. Ниже залегает слой консолидированной коры, состоящий из пород, обогащенных кремнием и алюминием, получил название SIAL, или гранито-гнейсовый (гранитно-метаморфический) слой мощностью 15-20 км и плотностью 2,7 г/см³. На 50 % сложен гранитами, на 40 % - гнейсами и другими в разной степени метаморфизованными породами. Под горными сооружениями (Памир, Кавказ и др.) его мощность возрастает до 40-50 км. Он сложен преимущественно гранитами, гранодиоритами, гнейсами, кристаллическими сланцами. Его средний химический состав отвечает химизму гранодиорита – дацита. В некоторых зонах Земли, отвечающих глубоким материковым впадинам, гранито-гнейсовый слой отсутствует (например, в Прикаспийской впадине), и здесь осадочный слой достигает аномальной мощности. Этот слой характеризуется различными скоростями сейсмических волн (Vp 5,5-6,4 км/с.), что свидетельствует о его неоднородности. В последнее время гранитогнейсовый слой делят на два подслоя: верхний - гранитный; нижний – диоритовый. В целом «гранитный» слой более хрупкий и более твердый, чем нижний, относительно пластичный слой земной коры.

3. Нижний слой континентальной коры, породы которого обогащены кремнием и магнием, был назван SIMA или гранулитобазальтовым. Это название отражает преимущественно гранулитовый породный состав и базальтовый химический состав слоя (см. рис. 28, табл. 5). Его мощность в среднем составляет 20 км, а плотность пород меняется от 2,8 до 3,1 г/см³. Гранулито-базальтовый слой иногда называют нижней корой, и он отделяется от гранитогнейсового слоя границей Конрада, а от нижележащей мантии – границей Мохо.

Океаническая кора

Средняя мощность океанической коры – 7 км, в ней выделяется три слоя (см. рис. 67):

1. Верхний слой – осадочный. Состоит преимущественно из различных осадков (мощность до 1 км). У материковых склонов в районах, прилегающих к дельтам крупных рек, его мощность возрастает до 10–15 км, а в осевых частях срединно-океанических хребтов осадочный слой отсутствует.

2. Второй океанический слой, располагающийся ниже, по данным бурения, сложен преимущественно базальтами с прослоями карбонатных и кремнистых пород. В верхней части океанической

коры под маломощными осадками залегают базальты, так называемые пиллоу-лавы (подушечные), так как гидростатическое давление на океаническом дне велико и магма может лишь выдавливаться из подводящих каналов, как паста из тюбика. Ниже как раз и залегает толща, состоящая из параллельных каналов-даек, по которым базальтовая магма поднималась вверх. Мощность базальтового слоя от 1 до 3 км. Vp 3,5–5 км/с.

3. Третий, нижний океанический слой с мощностью по сейсмоданным от 3,5 до 5 км и Vp от 6,3 до 7,4 км/с. Этот высокоскоростной слой сложен основными магматическими породами типа габбро с прослоями ультраосновных пород (пироксениты, серпентиниты). Они, в свою очередь, подстилаются ультраосновными породами – перидотитами – с содержанием SiO₂, не превышающим 45 %. Это уже верхняя мантия, которая отделяется от габбро границей Мохоровичича.



Рис. 67. Строение земной коры: *a* – континентальной; *б* – океанической (справа) земной коры [Короновский, Брянцева, 2013]

7.1.10. Граниты: состав, петрогенетические группы, классификации

Повышенный интерес к гранитам обусловлен широкой их распространенностью в континентальной коре и способностью концентрировать многие редкие и рудные элементы.

Граниты нормальной щелочности сложены кварцем (30%), калиево-натриевыми полевыми шпатами (30%), кислыми плагиоклазами (30 %) и темноцветными минералами, среди которых доминирует биотит (10%), а в щелочных гранитах – амфиболы. Как отмечалось выше, в современных моделях первичный состав Земли реконструируется как близкий составу хондритов. Из таких пород могут выплавляться базальты, но не граниты. Автором одной из первых гипотез о происхождении гранитов стал Боуэн, которого считают основоположником экспериментальной петрологии. На основании экспериментов и наблюдений за природными объектами он предположил, что гранитоиды могут являться крайними дифференциатами базальтовых расплавов. Несмотря на то что происхождение гранитов долгое время являлось предметом дискуссий, в настоящее время господствует представление о многообразии механизмов их образования. В соответствии с типом источника вещества, из которого формируются граниты, выделяют три главные их петрогенетические группы.

Первая группа – коровые гранитоиды. Они образуются в результате палингенеза (анатексиса), т. е. переплавления осадочных и других пород земной коры с формированием магмы с высоким содержанием SiO₂ и кристаллизации из нее гранитов. Имеются многочисленные геологические и петрологические доказательства реальности палингенеза.

Вторая группа – «мантийные» гранитоиды. Они образуются в результате дифференциации верхнемантийных магм основного состава или при плавлении базитов.

Третья группа – гибридные гранитоиды смешанного, коровомантийного происхождения.

Однако каким бы путем ни образовались гранитоиды, они имеют ряд общих черт. В первом приближении можно говорить о том, что по сравнению с другими типами магматических пород в гранитах накапливаются некогерентные элементы, Si, Na, K, Rb, Cs.

Существует несколько классификаций гранитов. За рубежом широкую известность получила классификация Чаппела и Уайта, в нашей стране – классификация Л. В. Таусона (табл. 10).

Таблица 10

Элемент	Толеитовые	Андезитовые	Латитовые	Агпаитовые редкометальные	Палингенные известковощелочные	Плюмазитовые редкометалльные	Палингенные щелочные	Редкометальные щелочные	Ультраметаморфиче- ские
K	0,26	2,0	3,5	3,6	3,3	3,9	4,1	3,8	4,6
F	0,015	0,07	0,08	0,2	0,08	0,27	0,05	0,09	0,018
Li	5	18	21	105	50	180	27	52	11
Rb	4	100	125	270	175	440	140	270	140
Sr	140	260	700	12	330	70	650	170	280
Ba	60	550	1700	40	830	175	1550	500	2800
Sn	3	2	5	18	6	22	4	6	2,8
Nb	2,4	8		320	19	33	22		
Та	0,4	0,4		18,5	2,9	7	1,4		
Zr	89	115		2170	190	140	410		90
K/Rb	1080	200	280	133	200	90	300	140	330
Ba/Rb	22	5,5	14	0,15	5	0.4	11	19	20

Геохимическая классификация гранитов (по: [Таусон, 1977])

В геохимической классификации Чаппела и Уайта, предложенной в 1974 г. и позднее дополненной Коллинзом и Уайтом, выделяется 4 типа гранитоидов: S-, I-, М-, А-граниты.

S-граниты (sedimentary) формируются в результате плавления осадочного материала. Они обеднены Ca, Na и Sr в связи с выносом этих элементов при переходе полевых шпатов в глинистые минералы при выветривании. Эти граниты образуются в коллизионных обстановках, где представлены известково-щелочными гранитными плутонами и батолитами. Их коровое происхождение подчеркивается аномально высокими значениями ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (до 0,8) и δ^{18} O.

І-граниты (igneous) – продукты плавления магматических субстратов. Эти граниты находятся в тесной ассоциации с гранодиоритами, тоналитами, вулканическими породами дифференцированных серий и широко распространены в субдукционных геодинамических обстановках. Они наследуют некоторые геохимические

характеристики пород основного и среднего составов этий серий, обогащены LILE и одновременно обнаруживают отрицательную Ti и Ta-Nb аномалии.

М-граниты (mantle) являются конечными дифференциатами магмы, отвечающей составу толеитовых базальтов или плавления соответствующих базитовых субстратов при низком давлении. Они участвуют в составе плагиогранит-кварцевый диорит-тоналитовой ассоциации, встречаются в малых объемах (не более 5 %) в современных срединно-океанических хребтах, древних офиолитах и в океанических островных дугах. По сравнению с другими типами гранитов М-граниты обеднены SiO₂, K₂O, Rb, в ряде случаев Nb и обогащены Fe₂O_{3общ} и CaO.

А-граниты (anorogenic) по своему происхождению связаны с обстановками растяжения и могут рассматриваться либо как дифференциаты щелочно-базальтовых магм, либо как продукты плавления вещества коры при низком давлении. Они имеют щелочную специфику, проявленную, прежде всего, в высоком содержании суммы щелочей (Na₂O + K₂O), что иногда отражено в появлении щелочных темноцветных минералов. По содержанию кремнезема и суммы щелочей эти породы охватывают диапазон от субщелочных кварцевых сиенитов до щелочных гранитов. Они характеризуются низкими содержаниями Al_2O_3 , CaO, MgO, Sr, Sc, V, P, часто обогащены F, REE, HFSE и Ti в сравнении с большинством других гранитов.

Геохимическая классификация Л. В. Таусона (смтабл. 10) была направлена на оценку связей механизмов образования гранитоидов и их потенциальной рудоносности.

Л. В. Таусоном рассматриваются три способа образования гранитных магм:

1. Палингенное плавление вещества континентальной коры. Среди гранитоидов, образованных таким путем, выделяются следующие типы:

Известково-щелочные гранитоиды. Они наиболее широко распространены среди всех типов гранитов и близки по содержанию редких элементов к кларкам для гранитоидов. Проявлены преимущественно в областях фанерозойской складчатости и образуются как в коллизионных обстановках, так и на активных континентальных окраинах калифорнийского типа.

Щелочные гранитоиды в эволюционном ряду сменяют по времени известково-щелочные граниты, образуются при плавлении

высокометаморфизованного корового субстрата с магматическими породами основного состава. При дифференциации образовавшихся расплавов формируются либо граносиениты, которые обогащены Zr, Nb и редкими землями, либо лейкограниты потенциально рудоносные на W и Mo. Для всех гранитоидов типичны повышенные концентрации Ba, Sr и обеднение летучими по сравнению с известково-щелочными гранитами.

Плюмазитовые редкометальные лейкограниты содержат акцессорные флюорит, топаз, циркон, монацит, касситерит и ильменит. Эти породы обеднены Ba, Sr, резко обогащены Li, Rb, Sn, W, Nb, Ta, Be, водой и летучими (F, Cl) компонентами. Некоторые их разновидности именуются литий-фтористыми гранитами. Пространственно связаны с крупными массивами известковощелочных гранитов и, вероятно, являются поздними дифференциатами глубинных очагов палингенных гранитных магм.

Щелочные редкометальные граниты по содержаниям редких элементов близки плюмазитовым гранитам, но отличаются от них более высокими содержаниями Ва и Sr. Они потенциально рудоносны на Mo, W.

2. Дифференциация магм основного или среднего состава, имеющих мантийное происхождение. Граниты мантийного происхождения делятся на:

• Плагиограниты толеитового ряда, которые являются кислыми производными толеитовой магмы. Для них характерно обеднение K, Rb, Li, Be, Pb, элементами группы железа, летучими и обогащение Sr. Присутствуют в офиолитовых комплексах.

• Гранитоиды андезитового ряда – кислые производные андезитобазальтовой магмы. По составу близки к кислым вулканитам дифференцированных серий, которые формируются на активных континентальных окраинах. Содержание литофильных элементов в них несколько выше, чем в плагиогранитах толеитового ряда.

• Гранитоиды латитового субщелочного ряда образуются при дифференциации трахиандезит-латитовой магмы. Они слагают массивы в ассоциации с сиенитами и диоритами или габбро и монцонитами. Концентрации редких элементов близки к кларкам, но обладают повышенными содержаниями Ba, Sr и пониженными Rb.

• Агпаитовые редкометальные граниты щелочного ряда формируются при дифференциации щелочной базальтовой магмы

основного состава. Для них типичны повышенные содержания редкоземельных элементов, Rb, Y, Zr, Hf, Nb, Ta, низкие – Ba, Sr.

3. Ультраметаморфизм и гранитизация пород кристаллического основания континентальной коры. К производным этих процессов относятся *ультраметаморфические граниты*. Они образуются при селективном плавлении глубокометаморфизованного сиалического материала в глубинных зонах континентальной коры. Для них типичны низкий уровень летучих (воды и фтора), высокий Ва, минимальные количества элементов группы железа (V, Cr, Ni, Co) и прямая зависимость от состава первичного субстрата.

7.2. Атмосфера и гидросфера Земли

7.2.1. Строение и химический состав атмосферы

Атмосфера – газообразная воздушная оболочка Земли, простирающаяся на высоту более 1000 км. Основная масса атмосферы сосредоточена в слое высотой около 16 км. Масса атмосферы составляет всего лишь 0,00009 % массы Земли. Из всех планет Солнечной системы только Земля обладает уникальной атмосферой, благоприятной для развития и процветания высших форм жизни.

В атмосфере различают тропосферу, стратосферу, мезосферу, термосферу и экзосферу (рис. 68). В этих слоях происходит незакономерное изменение температуры.

Тропосфера – нижний и наиболее плотный слой атмосферы, мощность его изменяется в пределах от 8 км в полярных областях до 18 км в тропических широтах. Тропосфера граничит с океаном и сушей и является зоной интенсивного перемешивания воздушных масс. Температура в тропосфере уменьшается с высотой в среднем на 5 °C на 1 км до величины примерно –55 °C. Эти температуры сохраняются в области, называемой тропопауза. В тропосфере сосредоточено около 80 % массы газов.

Над тропосферой до высоты примерно 50 км расположена стратосфера. В ее нижней части до 25 км, как и в тропопаузе, сохраняются постоянные температуры. С высоты 25 км температура начинает возрастать и на высоте около 50 км достигает 0 °C. Она сохраняется в слое до 55 км, именуемом стратопаузой.



Рис. 68. Слои атмосферы до высоты 120 км и тенденции изменения температуры с высотой

Мезосфера простирается от 55 до 80 км. Здесь вновь температура понижается примерно до -60 °С. Выше 90 км температура возрастает и достигает почти 80 °С в слое, который называется термосфера.

На высотах 100-400 км газы ионизируются, и этот слой получил название ионосферы.

Экзосфера – внешний слой атмосферы выше 1000 км. В ней происходит медленная диссипация (улетучивание) газов в межпланетное космическое пространство.

В атмосфере Земли преобладает азот, за ним следуют кислород и аргон. Эти три компонента составляют около 99,96 % в пересчете на сухой воздух (рис. 69). В атмосфере также содержатся углекислый газ, водород, инертные газы, среди которых преобладают гелий, неон и криптон. Количество водяного пара варьирует в пределах от 0,021 до 4 %. Значительно меньше CH₄, CO, Cl₂, HCl, NH₃ и других газов. Для тропосферы характерны частицы пыли в виде аэрозолей. В ионосфере протекают ядерные реакции с образованием ³H и ¹⁴C.



Рис. 69. Состав сухого воздуха (по: [Мак Ивен и Филлипс, 1978])

В формировании состава атмосферы важную роль играют поверхность суши, растительный покров, живые организмы, морская вода, вулканизм, антропогенные процессы и радиоактивные превращения.

С поверхности суши, в результате эолового привноса сухих солей в аридных областях, в атмосферу попадают продукты выветривания горных пород и карбонаты. При химических реакциях в литосфере в атмосферу поступают CO_2 , H_2S , H_2 , CH_4 , CO, N_2 , HCl, HF, NH_3 , SO_2 , Cl, S.

Растительный покров, живые организмы выделяют в приземную атмосферу газы, образующиеся при разложении органических веществ и минеральных солей, а также фотосинтеза (CH₄, CO₂, тяжелые углеводороды, N₂, H₂S, H₂, O₂).

Морская вода контролирует баланс CO₂ и O₂, насыщает приводные слои атмосферы солями Na, Cl, Mg, K, Cs, Rb.

Вулканизм поставляет в атмосферу водяной пар, CO₂, SO₃, H₂S, SO₂, N₂, NH₃, HF, HCl.

Антропогенные процессы (прежде всего, сжигание топлива, металлургические и химические производства) создают промышленные загрязнения за счет поступления в атмосферу главным образом CO₂, SO₂, SO₃ и оксидов азота.

Радиоактивные превращения контролируют концентрации He, Ar и Rn.

Озоновый слой. На высотах 15–100 км под воздействием солнечной радиации возникают свободные атомы кислорода, что приводит к появлению озона по реакции $O_2 + O = O_3$. Озоновый слой задерживает коротковолновое солнечное излучение (ультрафиолетовые лучи) и поэтому обеспечивает сохранность жизни на земной поверхности. Его общая масса невелика, и при давлении 100 000 Па озон занял бы непрерывный слой толщиной примерно 3 мм. Однако в настоящее время происходит медленное сокращение концентрации озона вплоть до появления «озоновых дыр» над Антарктидой и Арктикой. В существующих гипотезах их происхождения главная роль отводится хлористым антропогенным аэрозолям – фреонам.

7.2.2. Гидросфера Земли

Гидросфера (от др.-греч. ὕδωρ – вода и σφαῖρα – шар) – водная оболочка Земли, включающая всю несвязанную воду независимо от ее состояния: жидкую, твердую, газообразную. Нижняя граница гидросферы определяется самой глубокой точкой мирового океана (Марианская впадина в Тихом океане, около 11 км), а верхняя проходит в верхних слоях атмосферы. Масса гидросферы составляет около 0,025 % от общей массы Земли. Гидросфера включает в себя океанические воды, материковые воды – реки, озера, болота, ледники, а также подземные воды, залегающие всюду на материках, на дне озерных и морских впадин и под толщей вечных льдов. Вода постоянно участвует в круговороте, который включает три основных составляющих: поверхностный сток; испарение; движение грунтовых вод (рис. 70).

Вода является главным и необходимым компонентом живого вещества на Земле. В водной среде находится большая часть всех живых организмов. Более того, максимальная плотность живого вещества приходится на поверхностные прогреваемые и освещаемые Солнцем слои, а также прибрежные зоны. Таким образом, водная среда определяет распространение и поведение органических соединений в геохимических процессах. Состав гидросферы зависит от многих факторов, таких как химический состав и свойства горных пород и почв, жизнедеятельность организмов, техногенез, климат и рельеф. Наиболее типичными формами нахождения элементов в гидросфере являются ионы.



Рис. 70. Круговорот воды в гидросфере

Распределение мировых запасов воды по основным объектам (резервуарам) приведено в табл. 11.

Таблица 11

Объект	Площадь распространения, млн км ³	Объём, тыс. км ³	Доля в мировом запасе, %
Мировой океан	361,3	1 338 000	96,5
Подземные воды	134,8	23 400	1,7
в том числе подземные пресные воды	-	10 530	0,76
Почвенная влага	82,0	16,5	0,001
Ледники и постоянные снега	16,2	24 064	1,74
Подземные льды	21,0	300	0,022
Вода пресных озер	1,24	91,0	0,007
Вода соленых озер	0,82	85,4	0,006
Вода болот	2,68	11,5	0,0008
Вода рек	148,2	2,1	0,0002
Вода в атмосфере	510,0	12,9	0,001
Вода в организмах	_	1,1	0,0001
Общие запасы воды	_	1 385 984,6	100,0
Общие запасы пресной воды	_	35 029,2	2,53

Мировые запасы воды (по: [Шимова, 2001])

Главные элементы гидросферы: О, Cl, S, Ca, Mg, Na, C (бикарбонат иона). Микроэлементы гидросферы (Zn, Cu, Pb, Ni, Co, Li, Rb, Cs, Be, Br, I, F, U) являются второстепенным элементами с концентрациями, не превышающими тысячных долей миллиграмма на литр. Тем не менее многие из перечисленных элементов влияют на жизнедеятельность растений и животных. Миграция микроэлементов в водной среде представляет большой интерес при поисках рудных месторождений.

7.2.3. Состав океанических вод. Гальмиролиз

Океаны представляют собой относительно хорошо перемешанные системы, и, несмотря на огромные размеры, они достаточно однородны по химизму, за исключением тех их частей, где на распределение элементов влияет биологическая деятельность. Общие сведения о Мировом океане приведены в табл. 12.

Таблица 12

	Средняя	5 °C
Температура	Продоци	1 °С (на глубине)
	пределы	30 °С (на поверхности, тропики)
Давление	Среднее	200 бар
	Обычный диапазон	от 1 бар до 540 бар
Плотность воды	Средняя	1,024 г/см ³
Глубина	Средняя	3730 м
	Наибольшая	10 850 м
Общий объем		1,36·10 ⁹ км ³
Общая масса		1,2·10 ²⁴ г
Общая площадь		3,62·10 ⁸ км ²

Характеристики Мирового океана

По сравнению с континентальными водами океанская вода характеризуется относительно высоким и постоянным содержанием растворенных веществ. Морская вода – это соляной раствор, среди катионов которого главная роль принадлежит Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , среди анионов – Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^{--} , CO_3^{2--} .

Максимальные концентрации имеют ионы Na и Cl, поэтому для оценки солености морской воды используют хлорность (Cl %), которая связана с общим содержанием солей (общей концентрацией растворенного вещества) эмпирическим соотношением: S = 1,80655 Cl. Средняя соленость воды Мирового океана составля-

ет 35 ‰ (в каждом килограмме воды содержится 35 г растворенных солей), в тропических морях соленость может достигать 42 ‰. Если всю растворенную морскую соль перевести в осадок и в сухом виде распределить по поверхности суши, то ее слой составит почти 150 м.

В океанах также растворены газы N_2 , O_2 , CO_2 , H_2S , концентрации и распределение которых по глубине контролируются жизнедеятельностью организмов, а также давлением и температурой.

При формировании состава океанической воды учитываются обменные реакции воды с атмосферой, живыми организмами и донными осадками. В реакциях обмена с атмосферой главная роль отводится кислороду и углекислому газу (CO₂), которые образуются при органических процессах. Морские организмы обмениваются с водой N, P, C, O, Si и редкими металлами. Взаимодействие морской воды с твердым веществом, представленным донными осадками или магматическими породами океанической коры, называется *гальмиролизом*.

При таком взаимодействии образуются смектит, монтмориллонит, иллит, которые удаляют из океана Mg^{2+} , Na^+ и K^+ . Кроме того, осаждается кальцит, он связывает $2HCO_3^-$ и Ca^{2+} и насыщает воду CO_2 , который впоследствии возвращается в атмосферу.

7.2.4. Материковые воды

Материковые воды объединяют воды рек, озер, ледников, болот, подземные воды, включая термальные воды, сопровождающие магматическую деятельность. В отличие от океанических вод материковые воды, во-первых, *неоднородны по составу* и, во-вторых, большинство из них относится к так называемым *пресным или слабоминерализованным водам*. Так, для рек и озер минерализация составляет до 500 мг/л. В речных водах распространены (по мере убывания): $Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+}$ и $HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$.

Материковые воды являются промежуточным звеном в общем круговороте воды: основной их объем образуется за счет атмосферных осадков с минимальной концентрацией растворенных веществ, которая сохраняется в ледниках. Осадки, снеговые и ледниковые талые воды пополняют мировой океан, реки, озера и болота. Они также питают подземные воды, которые взаимодействуют с горными породами, почвами и организмами, частично растворяя их компоненты и увеличивая свою минерализацию. При таком взаимодействии необходимо учитывать зависимость состава растворимых соединений от типа и состава горных пород. Например, при взаимодейстивии с известняками, гипсом и каменной солью в воду добавляются растворимые соли (карбонаты, сульфаты, хлориды). Дополнительный вклад в минерализацию вод дают газообразные продукты вулканических процессов, например, такие как H₂S, HCl, NH₃, BH₃. Все это приводит к тому, что материковые воды резко различаются по составу в разных участках земной коры, а для оценки состава вод применяют специальные методики.

7.2.5. О происхождении атмосферы и гидросферы

В моделях происхождения атмосфер планет используют термины «первичная» и «вторичная» атмосфера. Под первичной атмосферой понимают наиболее раннюю атмосферу, которая представляла собой остаток солнечной туманности и могла быть захвачена гравитационным полем планет непосредственно из протопланетного облака в процессе его аккреции. Тем не менее надежных геологических и геохимических доказательств существования у Земли такой первичной атмосферы на сегодняшний день представлено крайне мало. В ходе эволюции Земли и процессов дегазации из мантии была сформирована вторичная атмосфера. Согласно современным моделям, основная масса газов и летучих соединений на Земле до сих пор сосредоточена в литосфере и верхней мантии. Дегазация земного вещества считается главным процессом при образовании современной атмосферы. Освобождающиеся в результате вулканических процессов из мантии газы были захвачены гравитационным полем, что приводило к постепенному накоплению газового слоя и возникновению атмосферы [Rubey, 1951]. Последующее накопление газообразного кислорода происходило в основном благодаря фотохимическим реакциям в верхних слоях атмосферы и фотосинтезу сине-зелёных водорослей, появившихся ещё в раннем докембрии.

Гипотезы происхождения гидросферы условно можно объединить в две большие группы: земное происхождение, космическое происхождение.

Согласно одной из гипотез [Сорохтин, Ушаков, 2002], гидросфера образовалась в результате дегазации вещества мантии. А. П. Виноградов [1967] считал, что после своего формирования Земля стала разогреваться и на ее поверхность из мантии в виде вулканических газов поступал водяной пар. Подавляющая масса этого водяного пара с примесями углекислого газа, кислот, соединений серы и аммиака конденсировалась, формируя «первичные океаны». Часть кислот реагировала с горными породами, извлекая из силикатов щелочные, щелочноземельные и прочие мобильные элементы. В итоге соли этих элементов переходили в океан и растворялись, делая воду соленой. В то же время пресная составляющая океана испарялась с поверхности и, выпадая в виде дождей, формировала материковые воды.

Существуют и разные представления о динамике роста гидросферы. Так, по модели О. Г. Сорохтина и С. А. Ушакова [2002] процесс дегазации, создающий условия для постоянного пополнения гидросферы новыми порциями воды, шел неравномерно. Режим накопления воды во внешних геосферах Земли существенно контролировался образованием серпентинитового слоя океанической коры – главного и наиболее емкого резервуара связанной воды (рис. 71). Академик В. И. Вернадский, обладавший удивительной научной интуицией, считал, что масса воды на Земле в течение последнего миллиарда лет была более или менее постоянной. Он считал, что основная масса воды образовалась на ранней стадии развития нашей планеты.



Рис. 71. Накопление воды в гидросфере Земли: 1 – суммарная масса дегазированной из мантии воды; 2 – масса воды в океане; 3 – масса воды, связанная в океанической коре; 4 – масса воды, связанная в континентальной коре [Сорохтин, Ушаков, 2002]

В наши дни растет число сторонников гипотез космического происхождения атмосферы и гидросферы Земли, хотя и существуют многочисленные доказательства в современном океане следов дегазации ее недр. В этих гипотезах предполагается, что атмосфера и гидросфера являются продуктами кометоподобных и метеоритных тел, вторгавшихся на Землю. Так, согласно исследованиям, проведенным Дэмиеном Хатсмекером [New constraints on the delivery ..., 2009] и его группой в университете Льеж в Бельгии, соотношение изотопов азота в составе комет почти с абсолютной точностью соответствуют их соотношению в атмосфере Земли. Это свидетельствует о том, что одним из источников ранней земной атмосферы была кометная бомбардировка.

Один из авторов метеоритной гипотезы профессор Марк Сефтон (Англия) предположил, что воду на нашу планету могли занести метеориты. Когда метеориты достигали атмосферы планеты, то в условиях крайне высокой температуры при входе в атмосферу некоторые минералы и органические составляющие в их внешнем слое должны выделять значительное количество водяного пара и углекислого газа. Был проанализирован минеральный и органический состав пятнадцати фрагментов древних метеоритов, найденных в разных местах земного шара, с помощью новых технологий произведен нагрев их до очень высокой температуры, сопоставимой с той, которая возникает при вхождении метеоритов в атмосферу. Оказалось, что вклад отдельных метеоритов был слишком мал и вряд ли мог иметь важное значение при образовании как гидросферы, так и атмосферы.

7.3. Биосфера

7.3.1. Границы и структура биосферы, живое и косное вещество. Типы, состав и количество живого вщества

Влияние внешней среды «на форму и организацию животных» рассматривал французский натуралист Ж. Б. Ламарк (1744–1829), однако термин *биосфера* предложил австрийский геолог и палеонтолог Эдуард Зюсс (1831–1914) в 1875 г. Учение о биосфере разработано российским ученым, академиком В. И. Вернадским (1863–

1945). В 1926 г. вышла его книга «Биосфера», в которой он показал, что деятельность живых организмов изменяет геологические оболочки Земли и создает биосферу. В. И. Вернадский писал: «Жизнь захватывает значительную часть атомов, составляющих материю земной поверхности. Под ее влиянием эти атомы находятся в непрерывном интенсивном движении. Из них все время создаются миллионы разнообразнейших соединений. И этот процесс длится без перерыва десятки миллионов лет. На земной поверхности нет химической силы, более постоянно действующей, а потому более могущественной по своим конечным последствиям, чем живые организмы, взятые в целом».

В настоящее время термин «биосфера» нередко понимается в двух смыслах:

1) область планеты, в которой существует жизнь;

2) сумма живого вещества.

За пределами Земли живые организмы не были обнаружены, следовательно, существование внеземных биосфер на данный момент остаётся гипотетическим. Биосфера включает в себя нижние слои атмосферы, верхние слои литосферы и гидросферу. Фактическую мощность биосферы на земле трудно измерить.

Верхняя граница биосферы расположена в атмосфере на высоте около 15 км. Она определяется озоновым слоем, задерживающим коротковолновое ультрафиолетовое излучение, губительное для живых организмов. Птицы обычно летают на высотах от 650 до 3000 м, но самая высоко летающая птица Земли гриф Рюппеля может подниматься на высоту 12 150 м.

Нижняя граница биосферы в литосфере колеблется в пределах 3,5–7,5 км. Она зависит от температуры, которая, в свою очередь, связана прямой корреляцией с глубиной. При этом скорость, с которой растёт температура в пределах земной коры, зависит от многих факторов, включая тип коры (континентальный или океанический), вид горных пород, географическое положение и в среднем увеличивается от 30 °C на 1 км. Так, в Швеции были обнаружены термофильные микроорганизмы в кернах, извлечённых с глубины более 5 км, где температура пород составляет около 75 °C. Однако максимальное число живых организмов присутствует в почвах на первых метрах глубины от поверхности. Известно, что в 1 г почвы содержится до 100 млн бактерий. *Нижняя граница биосферы в гидросфере:* 10–11 км. Она определяется глубиной океана. Глубоководные рыбы были обнаружены в желобе Пуэрто-Рико на глубине 8372 м, а барофильные морские микробы – в Марианской впадине на глубине более чем 10 км.

Очевидно, что биосфера возникла позже других оболочек, поскольку вряд ли жизнь могла появиться прежде, чем условия на поверхности стали для нее благоприятны, т. е. прежде, чем сформировались атмосфера, литосфера и гидросфера.

В структуре биосферы выделяют живое, косное, биогенное и биокосное вещество.

Живое вещество – это совокупность живых организмов. В отличие от живого косное вещество – неживое вещество планеты и космоса, которое формировалось без участия живых организмов, например, гранит. В составе живого вещества определяют О, Н, С и N. Гораздо ниже содержания алюминия, железа и кремния. Биогенное вещество – продукт жизнедеятельности организмов, например, каменный уголь или известняк. Биокосное вещество – продукт совместной деятельности живых организмов и небиологических процессов, например, почва.

В. И. Вернадский сформулировал 12 различий между живым и косным веществом:

1. Косное вещество сосредоточено в биосфере и за ее пределами, в более глубоких частях планеты, где живое вещество «заглушается давлением». Живые естественные тела проявляются только в биосфере и только в форме дисперсных тел, в виде живых организмов и их совокупностей.

2. В косных естественных телах нет преобладания правых или левых форм, не подчиненных законам симметрии твердого тела. Для живых организмов характерна избирательность изомеров, обусловленная иным состоянием пространства, диссимметрией Пастера (правизна-левизна).

3. Новое косное естественное тело создается физикохимическими и геологическими процессами, безотносительно к ранее бывшим естественным телам, живым или косным. Здесь на первое место выступают физико-химические параметры (температура, давление, концентрация). Новое живое естественное тело – живой организм – родится только из другого живого организма.

4. Процессы, создающие косное естественное тело, обратимы во времени. Процессы, создающие живое естественное тело, необратимы во времени.

5. У косного вещества размножения нет. Живое естественное тело создается размножением – созданием нового живого естественного тела из предыдущего живого естественного тела, из поколения в поколение. Оно создается сложным биохимическим процессом.

6. Число косных естественных тел не зависит от размеров планеты, а определяется свойствами планетной материи-энергии. Число живых естественных тел количественно связано с размерами биосферы.

7. Площадь и объем проявления косных естественных тел не ограничены в пределах планеты, масса их колеблется в геологическом времени. Масса живых веществ (совокупностей живых естественных тел) близка к пределу и, по-видимому, остается подвижно неизменной в течение геологического времени. Она определяется, в конце концов, количеством и колебаниями лучистой солнечной энергии, охватывающей биосферу.

8. Минимальный размер косного естественного тела определяется дисперсностью материи-энергии – атомом, электроном, корпускулой, нейтроном и т. д. Максимальный размер определяется размерами планеты. Минимальный размер живого естественного тела определяется дыханием, главным образом газовой биогенной миграцией атомов.

9. Химический состав косных естественных тел всецело является функцией состава окружающей среды, в которой они создаются. Химический состав живых естественных тел создается ими самими из окружающей среды, из которой они питанием и дыханием выбирают нужные им для жизни и размножения – для создания новых живых естественных тел – химические элементы. Они при этом, по-видимому, могут менять состав их изотопов, менять их атомные вещества.

10. Количество химических соединений – молекул и кристаллов – в косных естественных телах земной коры и биосферы ограничено. Существуют немногие тысячи естественных «земных», а вероятно, и «космических» химических соединений – молекул и кристаллических пространственных решеток. Количество химических соединений в живых естественных телах и количество характеризуемых ими живых естественных тел безгранично. Известны миллионы видов организмов и миллионы миллионов отвечающих им молекул и кристаллических решеток. 11. Все природные процессы в области естественных косных тел, за исключением явлений радиоактивности, уменьшают свободную энергию среды. Природные процессы живого вещества в их отражении в биосфере увеличивают свободную энергию биосферы.

12. Изотопические смеси (земные химические элементы) не меняются в косных естественных телах биосферы (за исключением радиоактивного распада). Изменение изотопических смесей является характерным для живого вещества свойством.

Типы, состав и количество живого вещества

По способу питания и отношению к внешней среде различают организмы:

• автотрофные, потребляющие неорганические вещества и способные синтезировать из них в процессе фотосинтеза или других процессов вещества органические (большая часть растений);

• гетеротрофные, питающиеся организмами или их остатками (все животные и часть растений);

• аэробные, живущие в среде с присутствием атмосферного воздуха;

• анаэробные, обитающие вне кислородной среды, к ним относятся преимущественно микрорганизмы.

Число органических соединений и организмов значительно превышает число известных минералов (более 3500), общее число видов растений и животных превышает 2 млн.

В состав живого вещества входят все элементы периодической системы, однако основными из них являются О – 70 %, С – 18 %, H – 10,5 %, N – 0,3 %. Поэтому главной геохимической функцией живого вещества является круговорот в первую очередь CO_2 и H_2O .

Состав растений. Характерно отчетливое своеобразие отдельных семейств, родов и видов растений в аккумуляции элементов. Например, в картофеле накапливается К, в бобовых Са, в злаках Si, в чае Al, во мхах Fe, в водорослях I.

Состав животных. Характерно большее разнообразие в сравнении с растениями. Различают две большие группы животных: с карбонатным и кремниевым скелетом. К первым относятся моллюски, кораллы, фораминиферы, вторые включают губки, радиолярии и диатомовые водоросли. После их отмирания формируются соответствующие биогенные осадочные породы. Особая роль в концентрации элементов принадлежит микроорганизмам, в том числе бактериям. Некоторые из них содержат элементы (например, S, Fe) в сотни раз превышающие их концентрации в окружающей среде.

Масса живого вещества ничтожна по сравнению с массой земной коры. В живом веществе абсолютно преобладают растения (фитомасса) над животными (зоомассой) и микроорганизмами (микробиомассой). Подавляющая часть фитомассы распределена на материках, но крайне неравномерно: максимум сосредоточен в тропических лесах (650 т/га), меньше в тайге, еще меньше в черноземных степях и минимум в пустынях (2,5 т/га). Фитомасса океана составляет лишь 0,007 % от всей фитомассы Земли, зоомасса и микробиомасса океана на порядок больше его фитомассы. По количеству живого вещества на один гектар океан близок к пустыням, но в нем наблюдаются сгущения жизни в пределах коралловых рифов и зон апвеллинга (подъема к поверхности глубинных вод, богатых Р и другими биоэлементами).

Важно отметить, что происходит постоянное производство живого вещества. Ежегодная продуктивность живого вещества на Земле в целом составляет $2,3\cdot10^{11}$ т, из них на материках $1,7\cdot10^{11}$ и в океане $0,6\cdot10^{11}$ т. Поэтому, учитывая непрерывное образование и разрушение живого вещества, можно предположить, что продукция живого вещества в течение последних 450 млн лет превысила массу земной коры.

7.3.2. Геохимические функции живого вещества. Особенности биогеохимических циклов углерода, кислорода и азота. Дефицитные и избыточные элементы

Геохимические функции живого вещества в строении биосферы определяются тем, какую роль играет живое вещество в миграции элементов в ходе эволюции земной коры и планеты в целом. Различают следующие функции живого вещества: энергетическая, газовая, окислительно-восстановительная и концентрационная. Энергетическая функция связана с превращением солнечной энергии в энергию химических связей образованного органического вещества. Газовая функция заключается в фотосинтезе, дыхании, деятельности азотфиксирующих и денитрифицирующих бактерий, определяющих состав атмосферы Земли, в которой преобладают, как было показано выше, азот и кислород. Окислительновосстановительная функция связана с химическими превращениями веществ. Эти реакции лежат в основе метаболизма и реакций энергетического обмена. Концентрационная функция живого вещества является наиболее значимой для геохимии. Она проявляется в захвате и накоплении живыми организмами биогенных химических элементов, прежде всего, углерода, кислорода, азота и водорода. Ниже приведены некоторые особенности биогеохимических циклов первых трех элементов в биосфере по данным Г. Б. Наумова [2010].

Углерод содержится в атмосфере – $2,3 \cdot 10^{12}$ т, в живом веществе – $1,2 \cdot 10^{12}$ т, в гидросфере – $1,3 \cdot 10^{14}$ т, в литосфере – $6,8 \cdot 10^{16}$ т (из них ~ 10^{13} т в виде горючих ископаемых, включая горючие сланцы). Его цикл определяется механизмами взаимодействия и обменом веществ внутри каждого резервуара и между этими резервуарами.

Несмотря на то что количество углерода, содержащегося в почвах и растениях ничтожно мало по сравнению с его количеством в гидросфере и литосфере, скорости обмена здесь на 3–5 порядков выше, чем в косных телах земной коры. В результате геохимическое значение первых во многих случаях существенно превышает значение геологических тел, содержащих большие массы углерода, но не способных к быстрому обмену.

Важную роль в цикле углерода играет углекислый газ. Обмен углеродом между различными группами организмов можно разбить как минимум на три стадии. Первая стадия – фотосинтез, в ходе которого растениями и автотрофными микроорганизмами используется СО₂ атмосферы для синтеза сложных органических соединений и выделяется кислород. Вторая стадия – это дыхание живых организмов с выделением СО₂ в атмосферу. Третья стадия – дыхание и брожение гетеротрофных бактерий. Они используют углерод после отмирания живых организмов, разлагают сложные органические соединения, делают их более простыми и также частично выделяют СО₂ в атмосферу. В косных системах углекислый газ выделяется в самостоятельную фазу, например, при взаимодейобразованием ствии кальцита И кварца С волластонита $(CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2).$

Цикл углерода во многом определяет поведение других элементов. Живое вещество после своего отмирания активно поглощает целый ряд металлов из вмещающей среды. Торф и сапропели концентрируют U, V, Mo, Se, Ni, Co, элементы платиновой группы. При метаморфизме меняются формы нахождения сорбированных элементов, что ведет к их более позднему перераспределению, вплоть до образования промышленных месторождений.

Kucnopod – самый распространенный элемент земной коры, составляет почти половину ее массы, подавляющая его часть связана в тех или иных минералах в виде ионов O^{2–}. Лишь ничтожная его часть находится в свободном состоянии в виде O₃ и O₂. Свободный O₂ активно вступает во взаимодействие с другими элементами, участвует в окислительно-восстановительных процессах и играет важнейшую роль в жизнедеятельности организмов и растений.

Основную составляющую глобального цикла кислорода биосферы определяет фотосинтез зеленых растений, который производит кислород из углекислого газа атмосферы. Часть выделившегося свободного кислорода расходуется в процессе дыхания организмов и окисления минеральных и отмирающих органических веществ. При этом биогенный синтез свободного кислорода и его биогенное потребление взаимно скомпенсированы, поэтому содержание кислорода в атмосфере не меняется.

Азот составляет 78 об. % и 75,5 мас. % атмосферы. В почвенном покрове содержится $1,5 \cdot 10^{11}$ т азота, в биомассе растений – $1,1 \cdot 10^{11}$ т, в биомассе животных – $6,1 \cdot 10^7$ т. Масса азота в биогенных ископаемых пока точно не определена. В цикле азота условно выделяются четыре стадии.

Атмосферный азот химически инертен, поэтому первая стадия – связывание свободного молекулярного азота – происходит в крайне ограниченных масштабах. Оно осуществляется только некоторыми свободноживущими бактериями, клубеньковыми бактериями и цианобактериями и называется биологической азотфиксацией. Конечными продуктами этой стадии являются вещества белковой природы, аминокислоты и аммиак. Вторая стадия – аммонификация – поступление в почву и в океан азота в форме аммиака (NH₃), синтезированного организмами, и минерализация вещества живых организмов после их отмирания. На третьей стадии биогеохимического цикла азота идет окисление аммиака и его превращение в нитраты живыми организмами. Возвращают азот в атмосферу (четвертая стадия) денитрифицирующие бактерии и растения, которые превращают нитраты в свободный азот.

В зависимости от того, какую роль играют элементы в развитии живого вещества, они делятся на дефицитные и избыточные.

Дефицитными называются элементы, добавление которых в среду обитания приводит к увеличению продукции живого вещества. К ним относятся, наряду с водородом, углеродом, кислородом и азотом, также P, K, F, B, I.

Избыточными называются элементы, удаление которых из среды обитания приводит к увеличению продукции живого вещества. Например, Cl, S, Na, Cu, Ni, Fe, F.

Дефицит или избыток элементов в среде приводит к заболеваниям животных, растений, а иногда и человека. Такие болезни А. П. Виноградов назвал биогеохимическими эндемиями, а районы их распространения – биогеохимическими провинциями. На территории России известны биогеохимические провинции с дефицитом I в почвах и кормах, дефицитом или, наоборот, избытком F в питьевой воде. На современном этапе это учение преобразовалось в экологическую геохимию, одной из задач которой является оценка механизмов взаимодействия живых организмов с окружающей средой.

ГЛАВА 8. ГЕОХИМИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

8.1. Магматизм

8.1.1. Общие сведения о магматизме и классификация магматических пород

Магматизмом называется процесс генерации, движения, накопления и кристаллизации магмы, что приводит к образованию магматических горных пород. Магма представляет собой гетерогенный расплав, состоящий из катионов (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+), цепочек силикатных и алюмосиликатных анионов и летучих компонентов.

По В. В. Щербиной [1972] анионы изополикремниевых кислот образуют ряд с повышающейся кислотностью: $SiO_4^{4-} < Si_2O_6^{4-} < Si_3O_8^{4-} < Si_4O_{10}^{4-}$. Чем крупнее анион при одном и том же заряде, тем легче он отрывается от катиона и сильнее у него кислотные свойства. Дальнейшее возрастание кислотных свойств происходит при переходе от силикатов к алюмосиликатам (AlSiO)⁴⁻, (AlSi₆O)⁶⁻, (AlSi₃O₈)⁻: Si > B > P > Al.

Генерация магмы осуществляется в земной коре и части верхней мантии и связана с плавлением исходных субстратов – магматических источников. Магматизм, источники которого формируются в коре, называется коровым (до глубин 70 км), в мантии – мантийным (до глубин 500 км).

Движение и накопление магмы наиболее характерны для земной коры и чаще всего реализуются в промежуточных континентальных коровых камерах. При вулканических извержениях магма достигает земной поверхности (рис. 72).

Кристаллизация магматических расплавов связана с понижением температуры. По различным данным, температура кристаллизации основных пород 1100–1300 °С, гранитов – около 700–900 °С. Богатая водяными парами и другими летучими компонентами (F, B) гранитная магма застывает при 600–700 °С. С другой стороны, в магме могут наблюдаться и более высокие температуры: для ультрабазитовых магм приводилась температура 1800 °С. Другой важнейший термодинамический параметр – давление – колеблется от 1 бар на земной поверхности до 10 кбар в абиссальной области.



Рис. 72. Фации вулканогенных пород: 1 – дайки; 2 – силлы, лакколиты; 3 – эксплозивная субфация; 4 – лавовые потоки (эффузивная субфация); 5 – купола и обелиски (экструзивная субфация); 6 – жерловая фация; 7 – гипабиссальная интрузия [Полевая геология, 1989]

Если породы разного состава имеют одинаковое происхождение, т. е. образовались из одного источника и в ходе одного и того же петрологического процесса, то говорят, что они формируют магматическую серию.

Важное значение в магмообразовании имеют флюиды. Главным летучим компонентом большинства магм являются водяные пары; их содержание колеблется от 0,5 до 8%. Согласно Ф. А. Летникову, основой всех эндогенных флюидных систем служат углерод и водород. В связи с этим он различает С-структуры и Н-структуры [Летников, Жатнуев, Лашкевич, 1985]. Углеродные структуры встречаются в глубинных разломах и зонах с углеродной спецификацией флюидов. Вследствие эволюции этих систем образуются карбонатиты, кимберлиты, щелочные породы с высоким содержанием карбонатов, углеводородов и графита. С ними связаны месторождения алмазов, Ta, Nb, Zr, REE.

Для водородных структур характерна H₂O в флюидах и меньшая глубина залегания магм. Образуются породы кислого и основного состава и рудные месторождения. В чистом виде такие структуры не существуют. Для летучих компонентов основных магм наиболее характерен CO₂, для кислых – H₂O.

В современной систематике магматических горных пород, разработанной Петрографическим комитетом России (принята в 1981 г., усовершенствована в 2009 г.), принято использовать количественные химические параметры SiO₂ – (Na₂O +K₂O) (рис. 73)



Рис. 73. Диаграмма «Сумма щелочей – кремнезём» (TAS) для химической классификации магматических (вулканических) горных пород [Петрографический кодекс, 2009]

Это общая классификация для интрузивных и эффузивных пород. По содержанию SiO₂ породы делятся на группы: ультраосновные, основные, средние, кислые. Соответственно, содержания других петрогенных элементов, а также редких элементов закономерно меняются, так как в сумме составляют 100 %. По сумме Na₂O и K₂O выделяются три ряда горных пород: нормальной щелочности, субщелочные и щелочные. В отличие от «серии» в понятия «группа» и «ряд» не закладывается генетический принцип. Группы и ряды характеризуются различием и в минеральном составе.

Далее проводится более дробное деление в соответствии с химическими особенностями. На диаграмме SiO₂ – K₂O выделяют высоко-, умеренно- и низкокалиевые серии (рис. 74).



Рис. 74. Серии магматических пород на диаграмме K₂O – SiO₂

Состав магмы определяет ее вязкость. Ультраосновные и основные магмы менее вязкие, так как оксиды образуют форму, близкую к шарообразной. Кислые магмы вязкие, так как кремниевая кислота может быть представлена в них в виде тетраэдра (Si₂O₇), замкнутых колец (Si₃O₉, Si₆O₁₈), цепи (SiO₃), ленты (Si₄O₁₁), т. е. длинных, с трудом поворачивающихся для полимеризации в расплаве молекул. Если на место атома кислорода становятся F, Cl, OH (рис. 75), то цепь укорачивается и легче идет образование кристаллической решетки.



Рис. 75. Фрагмент цепи, используемой для образования кристаллической решетки
В основу геохимической типизации магматических пород положен генетический принцип. Наиболее явно и последовательно это выражено в определении Л. В. Таусона: «Геохимический тип магматических пород – это группа пород, характеризующихся общностью способа и условий образования материнских магм, что находит отражение в их приуроченности к определенным геодинамическим обстановкам, а также в сходстве химического, редкоэлементного и минерального состава».

8.1.2. Факторы, определяющие механизмы формирования и эволюции магмполного спектра по кремнекислотности

Первые фундаментальные работы по механизмам формирования магм были опубликованы в середине прошлого века. Наибольшую известность получили труды Грина и Рингвуда (1970 г.). Позже проблема формирования и эволюции магм полного спектра по кремнекислотности стала широко обсуждаться в мировой петрологической и геохимической литературе. К настоящему времени интерес к этой проблеме еще более возрос, поскольку накопившийся материал по магматизму различных геодинамических обстановок позволил выявить четкие геологические и геохимические связи между магматическими породами разных составов. Традиционно вариации содержаний петрогенных и редких элементов в магматических породах связываются с кристаллизационной дифференциацией расплавов мантийного происхождения, изменением степени плавления мантийного субстрата и его неоднородностью, а также комбинацией этих процессов. Однако различить, какие из указанных процессов отвечают за наблюдаемые вариации составов пород в конкретных объектах, достаточно сложно и не всегда возможно.

Кристаллизационная дифференциация – это процесс разделения и перераспределения минералов и элементов в пространстве и во времени в ходе эволюции магматического расплава. Магматическая дифференциация приводит к образованию разных типов пород и включает в себя кристаллизационную, эманационную дифференциацию, ликвацию, отжимание.

При образовании магматических пород ведущее значение придают кристаллизационной дифференциации, в ходе которой из

магмы при понижении температуры последовательно кристаллизуются разные минералы и образуются породы различной основности. Порядок кристаллизации (или плавления) основных минеральных фаз зависит от состава магматической системы, *P* и *T*. Наиболее универсальной закономерностью является последовательность кристаллизации минералов из расплава, известная под названием рядов Боуэна (рис. 76), включающих непрерывный реакционный ряд плагиоклазов и прерывистый – темноцветных минералов (оливин – пироксен – амфибол – биотит).



Рис. 76. Ряды Боуэна

Эти ряды указывают на последовательное накопление в расплаве при кристаллизации Si и щелочей и обеднение его фемическими компонентами (Fe, Mg) и Ca. Отражением рядов Боуэна является все многообразие изверженных пород от ультрабазитов через базальты (габбро) к диоритам (андезитам) и гранитоидам (дацитам – риолитам). Степень продвижения по ряду Боуэна зависит от удаления из магматической системы ранее закристаллизованных минералов, т. е. фракционирования твердых фаз.

Кристаллизационная дифференциация приводит к перераспределению редких элементов в изверженных породах. В ультрабазитах концентрируются Mg, Fe, Cr, Ni, Co, платиноиды, в базитах – Ti, V, Cu, Sc, в гранитах – Li, Cs, Be, Zn, F, Ta, Nb, W, Sn, в щелочных породах – Na, K, Nb, Zr, P, Ba, редкоземельные элементы. **Плавление** может вызываться локальным повышением температуры, снятием давления или воздействием флюидов (вода, углекислый газ), которые понижают температуру плавления. Исходные породы редко плавятся полностью, происходит *частичное плавление*. Отдельные возникшие порции расплава объединяются и мигрируют от мест возникновения, где остается тугоплавкий твердый остаток – *рестит*.

Наиболее актуальными до сих пор остаются вопросы о составе субстратов плавления – источников пород основного, среднего и кислого составов. Большинство исследователей считают, что базальтовые расплавы имеют мантийный генезис. На природу средних и кислых магм нет единой точки зрения. Одна часть исследователей считает, что такие магмы – продукты дифференциации базальтовых расплавов мантийного происхождения. Другая часть рассматривает в качестве источника внутрикоровые субстраты. Основная трудность, с которой сталкиваются сторонники коровой природы магм с высоким содержанием SiO₂, – убедительная геохимическая связь их родства с базитовыми магмами в одних и тех же сериях. Пытаясь разрешить это противоречие, приходится предполагать либо парциальное плавление пород мантии, предварительно обогащенных рядом подвижных элементов, прежде всего щелочами, фтором, хлором, высокозарядными элементами, кремнием, а также и другими несовместимыми элементами или их привнос в верхние части магматической камеры в области плавления в коре, либо те или иные формы смешения корового и мантийного материала. Корово-мантийное взаимодействие признается большинством исследователей. Предполагается, что источником тепловой энергии при плавлении сиалического корового субстрата были крупные массы базальтовых расплавов. Такая точка зрения находит подтверждение в том, что вулканические серии с полным набором пород по кремнекислотности развиты большей частью в областях со зрелой континентальной корой, а изотопные характеристики кислых пород серий свидетельствуют о существенной роли коровой составляющей.

8.1.3. Магматические серии различных геодинамических обстановок

В настоящее время установлено, что содержания и соотношения редких элементов контрастно изменяются не только по мере изменения содержания кремнезема, но и при изменении общей щелочности или принадлежности к той или иной серии. Они также разнятся для пород с одинаковым содержанием кремнезема, но образующихся в различных геодинамических обстановках.

Наиболее общий принцип и первый этап систематизации вулканитов – это определение их принадлежности к серии (толеитовой, известково-щелочной, субщелочной, щелочной), а также выявление характера ассоциации (дифференцированной или бимодальной).

Вулканиты толеитовой серии образуются из магм, насыщенных кремнеземом, среди нормативных минералов всегда присутствует гиперстен (железистый энстатит), для них характерно интенсивное обогащение железом поздних дифференциатов (тренд Феннера). Представлены в основном базальтами, но отмечаются и андезиты, и более кислые разновидности (плагиограниты). Распространены в срединно-океанических хребтах, на дне океанов, в островных дугах, в континентальных рифтовых зонах, в областях внутриплитового магматизма, в древних офиолитовых комплексах.

Для вулканических пород известково-щелочной серии характерны отсутствие тренда накопления железа (тренд Боуэна), повышенная глиноземистость (до 16–18 %). Преобладают андезиты и андезито-базальты, присутствуют базальты и риолиты. Широко распространены в современных островных дугах, на активных континентальных окраинах андийского и калифорнийского типов и их древних аналогов.

Породы субщелочной серии характеризуются более высоким содержанием щелочей (нет фельдшпатоидов и щелочных темноцветных минералов). Развиты в областях внутриплитового магматизма (океанические острова, траппы), в континентальных рифтах и на активных окраинах континентов, в тыловых зонах зрелых островных дуг.

К породам щелочной серии относятся вулканиты с суммарной щелочностью 6–7 % и более, содержащие щелочные темноцветные минералы (пироксены, амфиболы) и фельдшпатоиды (нефелин, лейцит). Развиты в континентальных рифтовых зонах, в областях проявления внутриплитового магматизма, в островных дугах. Обогащены некогерентными элементами – Rb, Ba, Sr, Zr, Nb, REE.

8.1.4. Внутриплитный магматизм, плюмы и состав мантийных источников

В 60-70-х гг. XX в. сложились представления о мировой рифтовой системе и были сформулированы основные положения тектоники литосферных плит, которые позволили с позиций новой парадигмы подойти к проблеме происхождения океанов и континентов, глубинных связей между магматизмом и геодинамикой. Как известно, впервые в 1968 г. на наличие магматизма, не связанного с границами плит, обратил внимание Морган, увязав его с горячими точками, поставляющими материал из нижней мантии [Morgan, 1972]. Этот подход привел к развитию взглядов на существование горячих плюмов, которые прожигают литосферную плиту, и горячих полей, формирующих продукты внутриплитового магматизма. Л. П. Зоненшайном и М. И. Кузьминым в 1983 г. было показано, что все проявления внутриплитового магматизма на поверхности Земли формируют четыре горячих поля мантии, которые никак не зависят от расположения границ плит: два больших поля – Тихоокеанское и Африканское, имеющие размеры до 10 000-12 000 км в поперечнике, и два малых – Центрально-Азиатское и Тасманское (или Австрало-Антарктическое) размером 2000-3000 км в поперечнике (рис. 77).



Рис. 77. Горячие поля мантии Земли (по: [Зоненшайн, Кузьмин, 1983])

К этим полям, во всяком случае, к первым двум, приурочены аномалии в гипсометрии геоида до +80 м. В то же время над «малыми» полями отмечаются отрицательные аномалии от -20 до -80 м. В этом отношении их можно было бы отнести к холодным полям мантии Земли.

Два «больших» поля хорошо проявляются в поверхностных структурах по положению астеносферного зеркала, под которым понимается батиметрическое положение осей спрединга, которое в Африканском горячем поле достигает 500–1000 м выше уровня моря (Эфиопский и Исландский рифты).

Предполагая связь источников внутриплитового магматизма с нижней мантией, были построены модели о строении и вещественном составе мантии и однослойной либо двухслойной мантийной конвекции. Во втором варианте верхнемантийная конвекция ответственна за процессы, связанные с тектоникой плит, а нижнемантийная конвекция определяет подъем плюмов от нижней мантии, от слоя D" и формирует горячие поля и области внутриплитового магматизма. Основу этих моделей составляют:

1) геофизические данные, которые свидетельствуют о скачке плотности и вязкости на границе верхней и нижней мантии и о вероятной фазовой и химической природе этой границы, препятствующей проникновению через нее конвективных мантийных потоков, о существовании слоя D", расположенного на границе ядро – мантия, имеющего мощность около 250 км и температуру около 1000 °C, необходимую для зарождения магматических расплавов, о корреляции между инверсиями магнитного поля Земли, которые, несомненно, связаны с динамикой ядра;

2) петрологические данные, которые устанавливают различия составов базальтов срединно-океанических хребтов (MORB), сформировавшихся из деплетированных литофильными элементами мантийных источников, и базальтов океанических островов (OIB), представляющих слабодеплетированные или обогащенные источники. OIB, как и другие высокощелочные внутриплитовые базальтоиды, характеризуются повышенным содержанием в 2–3 раза всех некогерентных элементов и обогащением легких лантаноидов при сравнении их с N-MORB и связаны с горячими точками (рис. 78).

185



Рис. 78. Нормированные к примитивной мантии распределения редких элементов в базальтах океанических хребтов (N-MORB), океанических островов (OIB) и островных дуг (IAB)

Позиция последних не зависит от движения литосферных плит, контролируемого верхнемантийными конвективными потоками, и определяется процессами в более глубоких горизонтах мантии. Эти соотношения описываются моделями, предполагающими геохимическую автономность верхнемантийного и нижнемантийного резервуаров. В обобщенном виде они были рассмотрены Хоффманом в 1977 г. Предполагается, что основное состояние мантии определяет двухслойная конвекция (рис. 79).

Верхний слой формирует континентальную кору и вследствие этого деплетирован литофильными элементами. Нижняя мантия изолирована от верхней фазовой границей, препятствующей обмену веществом, и поэтому сохранилась в недеплетированном состоянии. В процессе верхнемантийной конвекции субдуцированный материал погружается к границе верхней и нижней мантии и аккумулируется на ней. В эпизоды общемантийной конвекции, которые случались в истории Земли, субдуцированная литосфера преодолевала раздел верхней и нижней мантии и погружалась в низы мантии. Предполагается, что мантийные плюмы зарождаются на границах верхняя/нижняя мантия и ядро/мантия. В первом случае источником плюмов в основном служит рециклированная субдуцированная литосфера, которая является обогащенным литофильными элементами резервуаром, во втором варианте питание плюмов происходит за счет вещества нижней мантии с возможным участием литосферного материала, субдуцированного в эпохи однослойной конвекции.



Рис. 79. Модель двухслойной мантийной конвекции:

1-5 - оболочки Земли; 1-2 - литосферные: 1 - океаническая; 2 - континентальная;
3 - верхнемантийная (деплетированная мантия); 4 - нижнемантийная (примитивная мантия); 5 - внешнее ядро; 6 - субдуцированный материал, участвующий в рециклинге через мантийные плюмы; 7 - мантийные плюмы. Типы магматизма подлитосферных источников: ОІВ - внутриплитный; МОRВ - срединно-океанических хребтов; ІАВ - островных дуг и активных окраин (по: [Hofmann, 1997])

Опираясь на успехи сейсмической томографии, японские геологи-геофизики (Маруяма, Кумазава, Фукао с коллегами) сформулировали основные положения плюм-тектоники в 1994 г. Так, Африканское и Тихоокеанское горячие поля приурочены к мантии с пониженными скоростями, что можно связывать с присутствием в мантии частично расплавленного вещества. Это явно говорит о повышенной температуре мантии, которая прослеживается от слоя D" до литосферы. В противоположность этим горячим полям, где, очевидно, происходит подъем горячих плюмов, прослеживаются участки мантии с повышенными скоростями сейсмических волн, которые можно проинтерпретировать как холодные поля мантии Земли. Эти холодные поля соответствуют как раз малым полям, Центрально-Азиатскому и Тасманскому. В холодном Центрально-Азиатском плюме происходит погружение холодного субдуцированного вещества вглубь мантии Земли, вплоть до слоя D". Этот слой будет реагировать на поступление холодного вещества соответствующим выравниванием температур и подъемом в других местах горячих плюмов, которые в виде огромного гриба поднимаются в нижнюю мантию, распадаясь на ряд изолированных плюмов в верхней мантии и цепочки горячих точек в литосфере.

8.1.5. Субдукционный островодужный магматизм как механизм образования континентальной коры

Одним из фундаментальных достижений наук о Земле за последнее десятилетие признается установление непосредственной связи роста континентов с процессами, происходящими в зонах субдукции. В этом направлении работают многие зарубежные и российские исследователи. Так, например, по данным О. А. Богатикова и А. А. Цветкова [1988], наиболее значимые процессы с точки зрения эволюции вещества во времени происходят в островных дугах, которые опоясывают многие океаны и окраинные моря.

Островные дуги – это гигантские вулканические пояса, каждый протяженностью от 1000 до 3000–4000 км при ширине до 200–300 км. На земном шаре известно более 20 активных дуг. По суммарным своим размерам они сопоставимы, пожалуй, лишь со срединно-океаническими хребтами, общая протяженность которых превышает 60 000 км. Именно с островными дугами в большой степени связано и современное магмообразование на нашей планете, причем возникновение и эволюция островных дуг обязаны процессам, протекающим в так называемых сейсмофокальных зонах (зонах Заварицкого – Беньофа).

Вулканизм островных дуг привлекает внимание геологов, петрологов, вулканологов и геофизиков по многим причинам. Вопервых, островные дуги в современных геотектонических концепциях рассматриваются как результат столкновения и поддвига друг под друга отдельных литосферных плит. Именно в местах поддвига происходят активные процессы, сопровождающиеся образованием магматических очагов с отходящими от них апофизами, которые достигают поверхности Земли и обуславливают вулканические извержения исключительной силы. Во-вторых, в островных дугах образуется главная масса известных на поверхности Земли андезитов. Это обстоятельство подчеркивает близость не только вещественного состава континентов и островных дуг, но и процессов, приводящих к их образованию (впрочем, у исследователей нет единой точки зрения на генезис андезитов, они по-разному оценивают роль этих пород в формировании коры и глубоких недр Земли). Все это позволяет рассматривать островные дуги в качестве объектов, где формируется современная континентальная кора. Главенствующую роль в ускорении или замедлении формирования континентальной коры играют геодинамика и магматизм, т. е. процессы, связанные с эволюцией эндогенного вещества Земли. Магматическая эволюция островных дуг отражается в последовательной смене во времени толеитовых серий известково-щелочными, субщелочными и щелочными на фоне закономерно возрастающих объемов средних и кислых изверженных пород и их метаморфических аналогов.

Условно выделяются три вида современных дуг: юные, развитые и зрелые.

Юные дуги располагаются, как правило, во внутренних частях океанов (Тонга-Кермадекская, Марианская и др.), на сотни или тысячи километров удаленных от ближайших континентов. Среди изверженных пород юных дуг преобладают низкощелочные базальты, обогащенные железом и отчасти магнием. Они относятся к толеитовой магматической серии. Толеитовые базальты островных дуг во многом напоминают базальты срединно-океанических хребтов, отличаясь от них пониженными концентрациями редкоземельных элементов, что свидетельствует о происхождении из так называемой деплетированной мантии. Считается, что ее состав отвечает гарцбургиту – ультраосновной породе, в которую входят в основном силикаты железа и магния. Содержание щелочей в гарцбургитах не превышает нескольких десятых долей процента. Эволюция магматизма в рамках островодужной толеитовой серии в целом протекает с увеличением количества кислых пород. Одновременно происходит закономерное обогащение наиболее молодых пород серии некогерентными элементами, т. е. элементами с большими ионными радиусами (K, Rb, Sr, Ba, Pb, Th, редкоземельные элементы), причем в составе редкоземельных возрастает роль более легких элементов цериевой группы. Можно отметить также сравнительную «сухость» исходных расплавов, что подтверждается повсеместным отсутствием гидроксилсодержащих минералов в первую очередь амфибола и слюд. Исключений из этого правила сравнительно мало. Одно из них – современные (возраст около 200 тыс. лет) андезитовые лавы вулкана Сариган в центральной части Марианской дуги, содержащие роговую обманку и биотит.

Продолжительность магматической активности *развитых островных дуг*, таких как Алеутская, Курильская, Фиджи, Малая Антильская и других, располагающихся преимущественно в периферических частях океанов, уже значительно больше, чем юных, и достигает 50–60 млн лет. Переход юной островной дуги к развитому состоянию нередко связывают с началом массовых излияний андезитов и родственных им пород известково-щелочной магматической серии. Более широкое распространение на этой стадии получает и другая магматическая серия – калиевая субщелочная (шошонитовая), породы которой характеризуются высокими содержаниями щелочей и преобладанием в их составе калия над натрием. Продукты известково-щелочного и шошонитового магматизма как бы надстраивают юную толеитовую островную дугу.

Известково-щелочные серии охватывают широкий спектр магматических пород – от базальтов и андезитобазальтов до дацитов и риолитов. В породах известково-щелочной серии более высокое, чем в толеитовых базальтах, содержание кремнезема, щелочей, элементов с большими ионными радиусами и более низкое содержание магния и элементов группы железа (Fe, Cr, Ni, Co). Кроме того, известково-щелочные породы обогащены легкими редкоземельными элементами и обладают более низкими значениями отношения железа к магнию. Сравнительно часто, особенно в тыловых зонах островных дуг (например, Курильской и Алеутской), в породообразующих минералах андезитов и других известковощелочных пород присутствуют гидроксилсодержащие фазы (амфиболы и слюды), что указывает на «обводненность» исходных магматических расплавов.

Зрелые дуги – это крупные островные системы с полностью сформированной в ходе предыдущих этапов развития мощной континентальной корой, такие как Япония, Индонезия, Новая Гвинея, островные дуги Средиземного моря. Зрелые дуги расположены на сравнительно небольших (сотни километров) удалениях от континентов. Обычно они включают несколько структурно-формационных зон, разделенных тектоническими швами. Продолжительность магматической эволюции каждой из этих зон 50–100 млн лет. В последние годы все больше исследователей считают, что основу структурноформационных зон составляют разновозрастные дуги, последовательно «приращивающиеся» к наиболее древнему геоблоку, как это, в частности, доказано для области Папуа – Новая Гвинея.

Геологическое строение отдельных участков зрелых островных дуг нередко осложняется крупномасштабным гранитообразованием, причем выплавляющиеся граниты характеризуются существенно иным химизмом по сравнению с плагиогранитами и плагиориолитами юных дуг. В их составе больше калиевого полевого шпата, встречаются и слюды (биотит и мусковит), а содержание калия и натрия намного выше, чем в «ранних» плагиориолитах и плагиогранитах. Все это позволяет предполагать, что гранитные расплавы зрелых дуг образуются в результате вовлечения в магмообразование «гранито-метаморфического слоя» коры, мощность которого в таких дугах, как Японская, достигает 15-20 км. Такие дуги имеют много общего с современными активными континентальными окраинами типа Андийской, мощность земной коры которых соизмерима с мощностью коры зрелых дуг. Осевые зоны зрелых дуг – арена исключительно интенсивной вулканической деятельности, продукты которой относятся к четырем магматическим сериям. Резко преобладают породы известково-щелочной серии, составляющие по различным оценкам от 75 до 90 % общего объема изверженного материала. Менее распространены, но все же почти всегда присутствуют образования шошонитовой, калиево-натриевой субщелочной и щелочной магматических серий, причем субщелочные и щелочные серии появляются только в тыловых зонах зрелых островных дуг и проявлены в юных и развитых дугах.

8.1.6. Эволюция магматизма Центральной Азии: к проблеме связи геохимических и изотопных характеристик магматических пород с геодинамическими обстановками

Центральная Азия включает огромную территорию в пределах южного и юго-западного складчатого обрамления Сибирской платформы, которая охватывает Алтае-Саянскую горную область, Прибайкалье, Забайкалье и Монголию. Эта территория в геологическом отношении представляет собой сложный регион, поскольку в его пределах сочленяются разновозрастные геологические образования: докембрийские микроконтиненты, каледониды Саяна, Тувы, Алтая, Забайкалья и комплекс Южно-Монгольских герцинид. Подобное узловое сочленение этих структур вывело регион Центральной Азии в ряд опорных при изучении проблем связи геохимических характеристик магматических пород с геодинамическими обстановками формирования континентальной коры. На протяжении всего фанерозоя на территории Центральной Азии неоднократно проявлялась эндогенная активность. В результате в пределах этого гигантского региона сформировался ряд крупных областей магматизма (рис. 80).



Рис. 80. Схема размещения ареалов внутриплитного магматизма в пределах Сибирской платформы и ее складчатого обрамления:

1–11 – внутриплитные магматические ассоциации: 1 – кайнозойские; 2 – позднемезозойские; 3–5 – раннемезозойские (3 – рифтовой системы Западной Сибири; 4 – рифтогенных зон Центральной Азии; 5 – Хентейского батолита); 6–8 – пермскораннетриасовые (6 – Сибирской платформы; 7 – рифтовых зон Центрально-Азиатской рифтовой системы; 8 – Хангайского батолита); 9–10 – позднекаменноугольныераннепермские (9 – рифтовых зон Центрально-Азиатской рифтовой системы; 10 – Ангаро-Витимского батолита); 11 – девонские; 12 – Западно-Сибирская плита; 13 – складчатые пояса; 14 – платформы; 15 – контур Монголии. Внутриплитные магматические области и провинции (цифры в кружках): I – Алтае-Саянская; II – Вилюйская; III – Баргузино-Витимская; IV – позднепалеозойская Центрально-Азиатской рифтовой системы; V – Сибирская трапповая; VI – Западно-Сибирской рифтовой системы; 10 – Казиатской рифтовой системы; 2 – Сибирская Центрально-Азиатской рифтовой системы; VI – раннемезозойская Центрально-Азиатской рифтовой системы; II – раннемезозойская Центрально-Азиатской рифтовой системы; VI – раннемезозойская Центрально-Азиатской рифтовой системы (по: [Ярмолюк, Коваленко, Кузьмин, 2000]) *В раннем* и *среднем палеозое* возникла Алтае-Саянская область, включившая территории Минусинской котловины, Тувы, Восточного и Западного Саяна и Северо-Западной Монголии, Монгольского и Горного Алтая общей площадью 500×700 км.

Наиболее широко известны породы с возрастом 460–450 млн лет, отвечающие концу среднего ордовика. С этого времени и до начала девона в регионе протекала практически непрерывная интрузивная деятельность с формированием массивов ультраосновных щелочных пород, нефелиновых сиенитов, щелочных и литийфтористых гранитов. Расцвет внутриплитной активности в области пришелся на ранний девон (405–380 млн лет). Это было время рассеянного рифтогенеза, который привел к образованию многочисленных впадин и грабенов, рассредоточенных по площади области, и сопровождался крупномасштабными излияниями базальтов, тефритов, трахибазальтов, а также фонолитов, трахитов, трахириолитов и комендитов. Излияния сопровождались внедрениями тешенитов, щелочных гранитов и сиенитов. В среднем девоне магматическая активность резко сократилась.

Масштабы магматической деятельности в Алтае-Саянской области были весьма значительны. Так только в Минусинской котловине было излито 50 000 км³ лав. Это позволяет предполагать, что по всей области было сформировано более 100 000 км³ изверженных пород. Отметим, что на востоке Сибирской платформы среднепалеозойский магматизм связан с проявлением рифтогенных процессов, наиболее полно реализованных в области Вилюйского рифта в виде системы рифтовых впадин с их осадочно-вулканогенным наполнением и протяженных дайковых поясов базитов на плечах рифта. Вероятно, что его заложение было связано с развитием тройного сочленения рифтов, две ветви которого раскололи восточную (в современных координатах) окраину Сибирской платформы, а третья ветвь проникла вглубь платформы, сформировав в ее теле Вилюйский рифт или авлакоген. Его образование сопровождалось интенсивным магматизмом, варьирующим по составу от базальтового до кимберлитового и карбонатитового.

Развитие среднепалеозойского магматизма и рифтогенеза в восточной части Сибирской платформы и ее складчатого обрамления связывается, по крайней мере, с двумя крупными верхнемантийными плюмами (Алтае-Саянским и Вилюйским) с близкими по составу продуктами их магматической деятельности. Позднепалеозойская и раннемезозойская эпохи отвечают событиям, происходившим между 320 и 190 млн лет. Это время наиболее масштабных внутриплитных процессов, охвативших практически всю территорию позднепалеозойского Северо-Азиатского континента. Эпохи представлены поясом субпараллельных рифтовых зон, выполненных бимодальными базальт-комендитовыми и базальт-пантеллеритовыми ассоциациями, а также многочисленными массивами щелочных гранитов и сиенитов. Пояс возник на южной активной окраине континента и протянулся более чем на 3000 км при ширине до 600 км через территории Западного Забайкалья, Монголии, Северо-Западного Китая, в том числе Тарима, и Восточного Казахстана. Отмечается смещение во времени зон рифтогенеза от края Сибирского континента (310–290 млн лет назад) вглубь его (260–250 млн лет назад) примерно на 600 км.

В Баргузинской области в конце каменноугольного периода на территории Забайкалья образовался Баргузино-Витимский преимущественно плутонический ареал, известный также как Ангаро-Витимский гранитоидный батолит. Его площадь составляет около 500×300 км. Внутриплитная природа ареала определяется широким участием в его периферических зонах щелочных пород в пределах рифтогенных структур.

Пермский – раннетриасовый этап охватывает интервал времени 280–240 млн лет. На этом этапе формировались рифтогенные и связанные с ними магматические комплексы в Центральной Монголии, которые привели к образованию зонально-симметричного Хангайского магматического ареала, в строении которого выделяются Гоби-Алтайская, Северо-Монгольская и Западно-Забайкальская рифтовые зоны и расположенный между ними Хангайский батолит.

Одновременно с формированием рифтовой системы Центральной Монголии в конце перми – начале триаса произошли крупнейшие в Азии платобазальтовые излияния с образованием трапповой провинции Сибирской платформы. Ее продуктами была покрыта площадь свыше 1 500 000 км². Массовое проявление магматизма на Сибирской платформе происходило на границе перми и триаса в интервале 250–248 млн лет, в этот кратковременный промежуток времени произошли извержения толеитовых и субщелочных базальтоидов. В это же время внутриплитная активность протекала в пределах северо-западного обрамления Сибирской платформы. Здесь на территории Западной Сибири господствовали процессы рифтогенеза, расчленившего домезозойский фундамент территории на серию крупных рифтов. Грабены выполнены вулканическими толщами, в составе которых участвуют базальты, щелочные базальтоиды и риолиты.

Позднетриасовый – раннеюрский этап характеризуется миграцией ареалов предыдущего этапа на восток. В пределах Центрально-Азиатского складчатого пояса в это время возник зонально-симметричный магматический ареал, напоминающий строением пермский ареал и возникший примерно в 800 км к востоку от последнего в интервале времени 230–190 млн лет. Для этого ареала также характерно зонально-симметричное распределение магматических комплексов. Ядро магматической области, совпадающее с Хентей-Даурским сводовым поднятием, образовано Хентейским гранитным батолитом, а внешние зоны характеризуются развитием щелочных и бимодальных ассоциаций и выделяются как Западно-Забайкальская (северо-западная), Северо-Гобийская (южная) и Хархоринская (западная) рифтовые зоны.

В развитии магматизма в позднем мезозое и кайнозое выделяются три этапа.

Позднеюрский – раннемеловой этап (165–100 млн лет) отвечает времени образования Восточно-Монгольской, Западно-Забайкальской, Южно-Хангайской и Центрально-Алданской вулканических областей. Их развитие было сопряжено с процессами рифтогенеза и сопровождалось достаточно масштабной магматической деятельностью. Наряду с преобладающими платобазальтами в этих областях возникли вулканические ассоциации с трахитами, трахириолитами, пантеллеритами, фонолитами, тефритами, а также небольшие и редкие массивы нефелиновых и лейцитовых сиенитов, щелочных сиенитов и гранитов, литий-фтористых гранитов и онгонитов, шонкинитов и карбонатитов. Расцвет тектонической и магматической активности пришелся на начало раннего мела (130–140 млн лет).

Позднемеловой – раннекайнозойский этап (100–25 млн лет) характеризуется резко подавленной, но тем не менее регулярной магматической деятельностью. В Западно-Забайкальской, Южно-Хангайской и Восточно-Монгольской областях в это время формировались отдельные небольшие по размерам лавовые поля и щитовые вулканы. Состав вулканических продуктов определяли основные щелочные породы – тефриты, базаниты, нефелиниты, в меньшей степени субщелочные базальты.

Позднекайнозойский этап (< 25 млн лет) связан с процессами новейшей внутриплитной вулканической и тектонической активизации, охватившей территорию Центральной и Восточной Азии. Магматическая активность отвечала продолжению позднемезозойской и раннекайнозойской магматической истории в Западно-Забайкальской, Южно-Хангайской и Центрально-Алданской вулканических областях, в пределах которых в позднем кайнозое были сформированы такие крупные лавовые плато как Витимское, Центрального Хангая, Удоканское. В это же время возник ряд новых вулканических областей, например, Южно-Байкальская и Даригангская. Развитие этих вулканических районов, рассредоточенных по территории Центральной и Восточной Азии, происходило довольно однотипно: на ранних стадиях их формирования преобладали трещинные излияния, затем следовали локальные излияния центрального типа и в финальной стадии возникли небольшие шлаково-бомбовые вулканы. Исключение представляет Южно-Байкальская вулканическая область, характеризующаяся наиболее продолжительной и многоэтапной магматической историей. Вулканические продукты эпохи представлены исключительно лавами основного состава повышенной щелочности.

Накопленный за последние 30 лет материал по геологии и магматизму Центральной Азии позволяет оценить главные особенности возрастной динамики магматических процессов в ее пределах. В эволюции магматизма достаточно четко обозначается возрастной рубеж – 110 млн лет (граница позднего мела и раннего мела), который является переломным в изменении состава магматических ассоциаций, геохимических и изотопных характеристик базальтов. Так, до этого рубежа формировались преимущественно контрастные вулканические и интрузивные породные ассоциации. Только с конца раннего мела магматизм приобрел черты однородности с образованием субщелочных и щелочных базальтоидов. В среднепалеозойских и раннемезозойских возрастных группах базальты обладают ярко проявленными положительными аномалиями Ва и Pb и пониженными содержаниями Th, U, Nb и Ta (рис. 81).



Рис. 81. Нормирование выполнено по содержанию редкоземельных элементов в примитивной мантии.

Базальтоиды: 1 – ранне- и среднедевонские, 2 – пермские, 3 – раннемезозойские, 4 – позднеюрские и раннемеловые, 5 – позднемеловые и раннекайнозойские, 6 – позднекайнозойские (по: [Sun, McDonough, 1989])

Эти данные согласуются с палеогеодинамическими моделями, в которых рассматриваются сложные геодинамические обстановки с мантийными плюмами в пределах активных континентальных окраин. В соответствии с моделями Хоффмана и Маруямы источником магм в этих случаях является как субдуцированный материал, участвующий в рециклинге через мантийные плюмы, так и вещество самих плюмов. Начиная с раннего мела геохимические аномалии сглаживаются, и особенно ярко проявляется тенденция возрастания в базальтах содержаний Nb и Ta и, таким образом, наиболее полного соответствия их составам модельных источников типа OIB. Это, вероятно, указывает на исчезновение (за счет плавления) захороненных субстратов океанической коры в палеозонах субдукций и наиболее полную реализацию плюмового внутриплитового магматизма. Соответствующая смена состава источников материнских расплавов находит свое подтверждение и в согласованном изменении изотопных параметров базальтов. Они также имеют возрастную направленность: согласно Nd-Sr изотопной систематике изменения изотопного состава базальтов сопряжены с изменениями во времени состава мантийных источников в последовательности OIB – ЕМ-ІІ (средний палеозой – ранний мел) → OIB – DM (поздний мел – ранний кайнозой).

Кроме того, на протяжении позднего мела и начала раннего кайнозоя масштабы магматической деятельности резко сократились, что является дополнительным аргументом существования рубежа, на котором произошла смена вещественного состава мантийных плюмов.

8.1.7. Связь геохимии магматических процессов, эндогенной металлогении и геодинамики

Геохимию магматических процессов невозможно рассматривать вне связи с эндогенной металлогенией и с четырьмя масштабными геодинамическими механизмами эволюции вещества Земли. Обобщения, выполненные в работе [Историческая геология с основами ..., 2000], показали, что эндогенные месторождения полезных ископаемых связаны, во-первых, с подъемом глубинных мантийных диапиров или плюмов, определяющих в дальнейшем локализацию горячих областей мантии и континентальных рифтов. С этими процессами связаны проявления щелочнобазальтового, толеитового, щелочного ультраосновного и карбонатитового магматизма. Могут быть проявлены и кислые породы повышенной щелочности и редкометальности, образующие бимодальные ассоциации с базальтоидами. Во-вторых, с формированием огромного объема истощенных толеитовых базальтов вслед за разрывом континентальной литосферы и образованием в результате спрединга океанических пространств. В-третьих, с формированием на краю океанов субдукционных зон островодужного и окраинно-континентального типов. Наиболее характерными магматическими образованиями здесь являются глубоко дифференцированные базальт-андезитриолитовые серии пород. В-четвертых, с процессами выплавления больших объемов коровых кислых магм в коллизионных геодинамических обстановках.

Над горячими областями мантии и в континентальных рифтах широким распространением пользуются ультраосновные щелочные комплексы с карбонатитами, кимберлиты, лампроиты, с которыми и связана главным образом металлогеническая нагрузка. Среди карбонатитовых месторождений выделяются два важных промышленно-генетических типа:

1) месторождения ниобия, содержащие в виде попутных компонентов тантал, редкие земли, радиоактивные элементы, иногда медь и молибден; к этой группе относятся ниобиевые и танталониобиевые месторождения Кайзерштуль (Рейнский грабен), Мрима (Кения), Нкумба Хилл (Замбия) и др.;

2) месторождения апатита, магнетита, флюорита, флогопита, содержащие примеси редких металлов и редких земель.

Месторождения второй группы похожи на месторождения первой группы, но в них в меньших количествах присутствуют ценные редкие металлы. В этом случае практический интерес представляют скопления апатита и магнетита.

Кимберлитовые трубки и дайки с алмазами известны на многих платформах и кристаллических щитах. Наиболее молодые, меловые и юрские, алмазоносные кимберлиты известны в Южной Африке, хотя там есть и трубки протерозойского возраста. А алмазоносные кимберлиты Сибири, имеющие практический интерес, датированы позднепалеозойским возрастом.

Отмечается важное металлогеническое значение интрузий нефелиновых сиенитов, возможно, родственных щелочноультрабазитовым интрузиям [Ковалев, 1985], хотя они и характеризуются меньшими масштабами редкометального оруденения. Основным полезным компонентом являются апатиты магматического генезиса и в качестве попутного компонента нефелин. Месторождением этого типа является Хибинское месторождение на Кольском полуострове. Важная роль принадлежит и оловоносным редкометалльным гранитам повышенной щелочности. Примерами месторождений этого типа могут быть месторождения плато Джос в Нигерии, а также оловянные месторождения Восточного Забайкалья.

С активностью горячих полей мантии связаны и проявления траппового магматизма. Касаясь траппов, нужно отметить, что огромные массы магматических пород генерируются в мантии и изливаются на поверхность за очень малый интервал времени – 1–2 млн лет. Для сибирских траппов объем извергнутого за столь короткое время материала составляет 1,2·10⁶ км³. Это эквивалентно вулканической деятельности отрезка срединного хребта длиной 1500 км. Эта особенность присуща всем известным проявлениям траппового магматизма.

Как правило, траппы не сопровождаются крупными месторождениями полезных ископаемых. Исключение представляет Сибирская платформа, где с траппами связаны крупнейшие медноникелевые месторождения норильского типа. Важнейшими сопутствующими компонентами в рудах этих месторождений являются металлы платиновой группы. А. И. Альмухамедовым и А. Я. Медведевым предложена модель формирования месторождений этого типа за счет сульфуризации базальтовых расплавов в коровых очагах. Источником серы служат вмещающие породы осадочного чехла Сибирской платформы. Возникающая в процессе сульфуризации сульфидная жидкость обладает высокой экстрагирующей способностью, что и определяет повышенные содержания золота и платиноидов в формирующихся сульфидных рудах. Таким образом, внутриплитная эндогенная металлогения может определяться не только особенностями глубинных магм, но и процессами их взаимодействия с коровым веществом.

Медно-никелевые месторождения с платиной могут быть связаны и с крупными расслоенными базит-гипербазитовыми интрузиями, примерами которых служат лополиты Бушвельд в Южной Африке и Стиллуотер в США.

В процессе роста континентальных рифтов может произойти полный раскол континентального основания с образованием бас-

сейнов типа Красноморского рифта. Для них характерно формирование сульфидных стратиформных месторождений, несущих медно-свинцовое оруденение. Принципиальная металлогеническая зональность вкрест континентального рифта может быть представлена следующим образом. На плечах рифта и по его периферии формируются месторождения ниобия и редких земель, связанные с карбонатитами, а также олова, приуроченные к щелочным гранитам. С осевой частью рифта связана халькофильная металлогения.

Океанические спрединговые зоны долгое время считались лишенными месторождений эндогенных полезных ископаемых. Однако в 1977 г. впервые были обнаружены горячие гидротермальные источники, температура рудных растворов которых достигала 400-420 °С. Эти источники, приуроченные к осевым частям рифтовых долин, были названы «черными курильщиками», так как цвет истекающего гидротермального раствора был черным за счет его высокой насыщенности рудным веществом – до 300-400 мг/л. В местах истечения гидротермального раствора на дне океана формируются крупные рудные столбы высотой 100 и более метров. В районе Галапагосского спредингового центра было обнаружено рудное тело массивных сульфидных руд длиной 1500 м, высотой до 35 м и шириной 150 м. Запасы руды в нем достигают 10 млн т. Скорость роста рудных столбов достигает составляет до 10 см в сутки. В срединно-океанических хребтах руды, как правило, медноцинковые и сложены пиритом, халькопиритом и сфалеритом. Многими исследователями доказано, что рудное вещество выщелачивается гидротермальным раствором из вмещающих пород – толеитовых базальтов. Морская вода способна проникать по трещинам в породы океанической коры на глубину до 1-1,5 км. Магматические очаги под осевой зоной срединного хребта располагаются на глубине всего 2-3 км. Таким образом, морская вода, проникая в область разогретых магматических пород, нагревается сама и становится способной выщелачивать из вмещающих базальтов многие компоненты: Cu, Fe, Mn, Zn, K, Li, Rb, Ba, Ca, Si (рис. 82). В результате этого формируются высокоминерализованные высокотемпературные гидротермальные растворы. Горячий гидротермальный раствор стремится подняться вверх, но, смешиваясь с холодными придонными водами, остывает и отлагает растворенные в нем рудные компоненты. Таким образом, в осевой части срединных хребтов вблизи горячих магматических очагов постоянно действует

гидротермальная конвективная ячейка, в которой нисходящая ветвь представлена еще холодной и слабоминерализованной морской водой, а восходящая – высокотемпературным гидротермальным раствором со значительной рудной нагрузкой. Масштаб действия таких гидротермальных конвективных ячеек можно представить себе из расчетов П. Рона [1986], показавшего, что через гидротермальную систему срединно-океанических хребтов за период времени всего в 5–11 млн лет проходит весь объем воды Мирового океана. В настоящее время «черные курильщики» обнаружены почти во всех океанах планеты и во многих окраинных морях.

Кроме колчеданных гидротермальных руд большое значение для металлогении имеют металлоносные осадки, из которых формируются стратиформные месторождения с медью, цинком и марганцем. Источником вещества для них также являются гидротермальные растворы и рассолы. В Красном море во впадине Атлантис рудные рассолы, сформировавшиеся за последние 11,7 млн лет содержат 2 000 000 т цинка и 317 000 т меди. Наконец, с ультраосновными породами океанической коры часто связаны проявления хромитов и платины.



Рис. 82. Схема геохимических процессов в гидротермальной системе срединно-океанического хребта (по данным Д. В. Гричука)

Зоны субдукции (сейсмофокальные зоны) являются определяющим структурным элементом конвергентных границ плит. Эти зоны ответственны за проявление разнообразного магматизма в нависающей плите, на которой располагается островная дуга или окраинно-континентальный вулканический пояс. Главная причина масштабного проявления магматизма в зонах субдукции связана с взаимодействием флюидного существенно водного потока, возникающего при дегидратации водосодержащих минералов (прежде всего хлоритов, гидрослюд, амфиболов) погружающейся океанической плиты, с веществом перекрывающего мантийного клина. Можно выделить два типа субдукционных зон: островодужный и андийский.

Для зон островодужного типа можно наметить следующую металлогеническую зональность:

1. Зона аккреционной призмы, которая сложена осадочным материалом, поступающим со стороны островной дуги, и материалом, поступающим с погружающейся океанической плиты, – глубоководными осадками, тектоническими пластинами и блоками базальтов верхнего слоя океанической коры, протрузиями серпентинитов. Собственно островодужный магматизм в этой зоне отсутствует. Все месторождения имеют аллохтонную природу и попадают в аккреционную призму с океанической плиты. Следовательно, эндогенная металлогения аккреционного клина аналогична металлогении океанических рифтов.

2. Зона известково-щелочного андезит-базальтового вулканизма и габбро-плагиогранитных интрузий (собственно островодужная ассоциация); к ней приурочена колчеданная медная и полиметаллическая минерализация, иногда с золотом, характерны стратиформные месторождения типа «куроко». В долгоживущих дугах в ранние этапы формируются преимущественно колчеданные руды, в поздние – медно-порфировые или медно-молибденовые руды; в тыловых частях могут появляться щелочные разности пород (щелочные базальты, шошониты, латиты).

3. Зона терригенного прогиба, располагавшаяся в тылу островной дуги; если вскрыто основание прогиба, то в офиолитовой ассоциации могут быть сосредоточены месторождения хрома, никеля, асбеста.

4. Зона развития тоналит-гранодиоритовых батолитов с золотой минерализацией и железомедным скарновым оруденением; полностью располагается на прилежащей континентальной окраине. Первые три зоны имеют современные аналоги, четвертая в современных условиях непосредственно не выявляется. Резко повышенный тепловой поток отмечается в тылу Японской, Антильской и Бонинской дуг, что, возможно, связано с образованием батолитовых зон на глубине.

Для зон андийского типа характерен интенсивный континентальный эффузивный и интрузивный магматизм преимущественно среднего и кислого состава. Широко распространены сложные вулкано-плутонические комплексы. С вулканитами тесно связаны грубообломочные молассовые отложения. Палеогеографический анализ выявляет три основных структурных элемента современной андийской окраины: глубоководный желоб, осадочную террасу между желобом и краем континента, поднятые горные цепи с интенсивным магматизмом, в которых важную роль играют рифтогенные структуры.

В пределах ареалов развития магматизма всегда выявляется одна и та же магматическая и металлогеническая зональность, не зависящая от предшествующей истории данного региона и от особенностей строения субстрата.

Во внутренней части, прилежащей к прежнему краю континента, развиты вулканиты известково-щелочной серии, во внешней части, удаленной от прежнего края континента, – щелочные и бимодальные серии. По распределению гранитоидов выявляется следующая зональность (от внутренних к внешним частям ареала):

1) зона развития гранит-гранодиоритовых батолитов с золотомолибденовыми, иногда медно-порфировыми месторождениями (тяготеет к полям проявления известково-щелочного вулканизма);

2) зона развития мелких тел пород диорит-монцонитового типа, к которым приурочены полиметаллические месторождения;

3) зона развития редкометалльных (стандартного и литийфтористого типов) гранитов со свойственным им редкометалльным, в основном олово-вольфрамовым, оруденением;

4) зона щелочного магматизма, характеризующаяся редкоземельной и цирконий-ниобиевой металлогенией.

Между зонами существенно известково-щелочного и щелочного магматизма часто располагается грабен рифтового типа. В современных, вернее позднекайнозойских, Андах хорошо прослеживается внутренняя зона известково-щелочного вулканизма с большим количеством риолитов и внешняя зона с эффузивами повышенной щелочности. Можно предполагать под покровами эффузивов не вскрытые гранитоиды, которые располагаются в вышеописанной зональной последовательности. В подтверждение этого говорит наличие мелких тел редкометалльных гранитов с оловом и вольфрамом в тылу Андийского вулканического пояса.

В геодинамической интерпретации зональности бесспорна ее связь с ископаемыми субдукционными зонами, которые являлись пологопадающими. Появление этого типа обстановок, повидимому, связано с надвиганием континентальной плиты на океаническую и с возникновением в тыловой части континентальной плиты условий растяжения. Поэтому источники магматизма могут быть разные: глубинные мантийные и чисто коровые.

Таким образом, для субдукционных зон островодужного и андийского типов характерен литофильный металлогенический профиль.

В зонах коллизии с геодинамической точки зрения господствуют условия сжатия, но без значительных явлений поддвигания или надвигания одной плиты на другую и, видимо, без четко выраженных зон Беньофа.

Наиболее характерным примером зоны коллизии континентов являются Гималаи, возникшие в результате сближения и последующего столкновения Индии и Азии. Разделявший их в мезозое океан Тетис был поглощен в зоне субдукции, наклоненной под Азию; от этого океана остался след в виде офиолитового шва зоны Инда. Индия, по-видимому, вместе с океаном Тетис составляла единую литосферную плиту. При сближении с Азией ее плавучесть воспрепятствовала погружению в мантию. В результате края континентов «вздыбились» и образовали Гималайскую горно-складчатую цепь, опрокинутую к югу, на Индийскую платформу. Произошло как бы удвоение мощности континентальной коры, вдавливание сиалических масс вниз вызвало выплавку палингенных гранитоидов и высокотемпературный метаморфизм.

Этот тип складчатых сооружений, вероятно, был широко распространен и в прошлом. К таким зонам относят позднепалеозойские Южные Аппалачи с их крупнейшими шарьяжными перекрытиями и Предаппалачским краевым прогибом, позднепалеозойские и раннемезозойские структуры Урала. По всей видимости, к таким зонам столкновения принадлежат герциниды Средней Европы, где произошло спаивание многочисленных микроконтинентов, утолщение коры, проявление высокотемпературного метаморфизма и выплавка палингенных гранитов.

Металлогения зон столкновения континентов характеризуется слабым проявлением эндогенной редкометалльной минерализации, обусловленной палингенными гранитами и пегматитами. Процессы регенерации и мобилизации рудного вещества из континентальной земной коры могут приводить к образованию телетермальных рудных скоплений и к формированию жил альпийского типа.

8.2. Метаморфизм и метасоматоз

8.2.1. Общие сведения о метаморфизме и метасоматозе

Метаморфизм (от греч. цетаµорфы́уш – преображаюсь) – процесс преобразования минерального состава и структурнотекстурных особенностей горных пород под воздействием температуры, давления и флюидов без изменения химического состава породы в отношении петрогенных элементов. Подобное преображение при изменении Р-Т условий может испытать любое вещество любого состава и происхождения. Это вещество по отношению к новообразованной метаморфической породе будет носить название протолита. Метаморфические породы, образовавшиеся из осадочных пород, называют парапородами, а образовавшиеся из магматических – ортопородами. Петрографический кодекс [2009] предлагает следующую трактовку термина метаморфизм - это процесс изменения минеральных и структурно-текстурных преобразований протолита под влиянием термодинамических условий геологической среды вне зоны эпигенеза. Выделяют изохимический метаморфизм, когда химический состав породы меняется незначительно в результате подвижности летучих компонентов, и неизохимический (аллохимический) метаморфизм (метасоматоз), для которого характерно изменение химического состава породы в результате подвижности не только летучих, но и петрогенных элементов в полностью открытой системе.

Метасоматоз (от греч. μετά – после, по и σώμα – тело, т. е. буквально «по телу» или псевдоморфное замещение) – это процесс изменения минерального и химического состава породы при постоянном объёме под воздействием флюидов различного происхожде-

ния. Одновременное растворение исходных минералов и отложение новых происходит таким образом, что в течение всего процесса замещения минералы все время сохраняют твердое состояние.

Несмотря на то что «в масштабах замещения одного зерна метаморфизм и метасоматоз неразличимы» [Царёв, 2002], принято разделять эти два процесса, поскольку иначе полностью стираются различия между метаморфическими и метасоматическими породами, становятся расплывчатыми критерии петрогенезиса и металлогенической специализации [Петрографический кодекс, 2009]. В настоящее время метаморфизм считается процессом субизохимическим, приводящим к слабым изменениям протолита в результате потери или появления флюидной фазы вместе с растворёнными в ней подвижными химическими соединениями. Система при этом процессе является односторонне открытой.

Термин «метаморфизм» был введён в 1833 г. Чарльзом Лайелем для обозначения превращения осадков в кристаллические сланцы, а термин «метасоматизм» или «метасоматоз» был предложен чуть позже в середине XIX столетия К. Ф. Науманном для процесса образования псевдоморфоз.

Основное сходство между процессами метаморфизма и метасоматоза заключается в том, что оба процесса протекают с сохранением твёрдого состояния горных пород и не возможны без участия флюидов. Главные отличия между процессами метасоматоза и метаморфизма приведены в табл. 13.

Таблица 13

Признак	Метаморфизм	Метасоматоз			
Условия протекания	Только эндогенные	Как эндогенные, так			
процесса		и экзогенные			
Обмен системы с	Система закрытая и об-	Система открытая,			
внешней средой	мена почти не происхо-	поскольку происходит			
	дит, за исключением из-	обмен веществом			
	менения содержания ле-	с внешней средой			
	тучих компонентов				
	(H_2O, CO_2)				
Объём протолита	Объём исходной породы	Объём исходной породы			
	изменяется	сохраняется без измене-			
		ния – закон постоянства			
		объема при метасоматозе			
		В. Линдгрена (1935 г.)			

Главные отличия процессов метаморфизма и метасоматоза

Окончание табл. 13

Паталан	Marray conditions (Моторомотор			
Признак	Обларарации				
породоооразующие	Ооразование				
минералы	метаморфических	доооразующих минералов			
в протолите	минералов	вплоть до образования			
		мономинеральных пород			
Состав протолита	Концентрации петро-	Существенно отличается			
	генных элементов оста-	от метасоматита			
	ются постоянными, мо-				
	гут изменяться содержа-				
	ния H ₂ O, CO ₂ и некото-				
	рых редких элементов				
	(U, Rb)				
Текстурно-	Сохраняются редко	Могут сохраняться			
структурные					
особенности					
протолита					
Источник	Обычно собственные	Чужеродные растворы:			
флюидов	флюиды породы:				
1 //.	1) метаморфогенные	1) метаморфогенные			
	растворы, образованные	растворы, образованные в			
	в результате легилрата-	результате легилратации			
	нии и лекарбонатизации	и лекарбонатизации мине-			
	минералов при прогрес-	ралов при прогрессивном			
	сивном метаморфизме:	метаморфизме:			
	2) морские волы в зонах	2) морские волы:			
	срелинно-океанических	3) поверхностные волы			
	хребтов просачиваю-	континентов (дождевая			
	шиеся на глубину влоль	озёрная речная грунто-			
	пистрических разпомов	Bag).			
	и по контракционным	4) магматогенные раство-			
	трешинам остывающих				
	RVIKAHNTOR BLISLIBAIO-	из магм мантийного или			
		при их полъёме и затвер-			
		при их подвеме и затвер-			
		5) глубицице мантийн те			
		флонды, солзанные с де-			
		газациеи верхнеи мантии			

8.2.2. Физико-химические факторы метаморфизма

Главными факторами метаморфизма являются температура, давление и наличие в породе флюидной фазы.

Повышение температур с глубиной в земной коре связано с мантийным тепловым потоком, теплом радиоактивного распада в земной коре и внедрением горячих интрузивных тел.

Общее давление в земной коре (динамическая нагрузка) складывается из литостатического давления при погружении толщ на глубину; ориентированного или стрессового давления при тектонических движениях (тектоническое сверхдавление); давления флюидов (гидростатическое давление), заполняющих поры в горных породах.

Главными компонентами флюидов обычно являются вода и углекислота. CH₄, H₂S, Cl, F, N₂, H₂ могут присутствовать во флюиде, но чаще всего в незначительном количестве.

В зависимости от увеличения или снижения температуры и давления, воздействующих на породу, различают прогрессивный (проградный) и регрессивный (ретроградный) виды метаморфизма. Прогрессивный метаморфизм характеризуется тем, что при повышении давления и/или температуры ассоциации низкотемпературных минералов, содержащих в своей структуре гидроксильные группы или молекулы воды, сменяются более высокотемобщей пературными. Например, серпентины с формулой Mg₆[Si₄O₁₀](OH)₈ при повышении температуры выше 600 °C начинают терять гидроксильную группу, в результате чего образуется оливин ($Mg_2[SiO_4]$). Этот процесс называется десерпентинизацией. При регрессивном метаморфизме давление и/или температура снижаются и реакции имеют обратную направленность - высокотемпературные безводные минералы гидратируются. В результате образуются низкотемпературные минералы, содержащие в своей структуре молекулы воды или гидроксильные группы. В отличие от прогрессивного метаморфизма, который охватывает региональные площади пород, регрессивный развивается только в присутствии растворов и чаще всего имеет локальное распространение в зонах кливажа и трещиноватости.

Метаморфические процессы возникают в диапазоне температур от 300 до 1000 °С и давлениях от 1 до 40 кбар в твёрдофазовом состоянии и начинаются с изменения кристаллической решётки нестабильных минералов. При этом происходит синхронная кристаллизация новых метаморфических минеральных парагенезисов, которые более устойчивы в новых условиях. Иными словами, в протолите происходят изменения в сторону достижения равновесия в новых Р-Т условиях. Подобные трансформации называют *метаморфическими реакциями*. Различают четыре основных типа метаморфических реакций [Интерпретация геохимических данных, 2001; Мехоношин, Колотилина, 2006]:

1. Реакции дегазации, дегидратации и декарбонатизации. Данные реакции сопровождаются удалением гидроксильных групп, молекул воды и углекислого газа из кристаллической решётки водосодержащих и карбонатных минералов. В качетве примера можно привести образование более плотного граната за счёт дегидратации хлорита в условиях зелёносланцевой фации метаморфизма. В условиях гранулитовой фации метаморфизма минералы серии биотита в присутствии кварца распадаются на полевые шпаты, ромбические пироксены и воду:

$2K(Fe,Mg)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	+	6SiO ₂	\rightarrow	2K(AlSi ₃ O ₈)	+	$3(Fe,Mg)_2(Si_2O_6)$	+	$2H_2O$.
биотит	+	кварц	\rightarrow	полевой шпат	+	гиперстен	+	вода

В условиях амфиболитовой фации метаморфизма мусковит распадается с образованием ортоклаза, силлиманита и воды:

 \rightarrow K(AlSi₃O₈) $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2 +$ SiO₂ +Al(AlSiO₅) + H_2O . ортоклаз мусковит +силлиманит вода кварц \rightarrow + +

Иногда подобные реакции имеют противоположную направленность и сопровождаются гидратацией – вхождением воды в кристаллическую решётку новообразованных минералов. При этом безводные высокотемпературные минералы превращаются в низкотемпературные водосодержащие.

2. Полиморфное превращение – реакция, при которой происходит перестройка кристаллической решётки минерала. При изменении температуры, давления или концентрации вещества исходная полиморфная модификация становится нестабильной и переходит в другую, более стабильную. В качестве примера можно привести следущие полиморфные модификации: С – графит-алмаз, FeS₂ – марказит-пирит, CaCO₃ – арагонит-кальцит, Al₂SiO₅ – андалузиткианит-силлиманит, SiO₂ – кварц-кристобалит-тридимит-коэситстишовит.

210

3. Реакция с кристаллизацией новых минеральных фаз. При повышении давления после достижения определённых значений альбит становится нестабильным, его кристаллическая решётка разрушается, при этом образуется новый метаморфический парагенезис жадеита и кварца:

NaAlSi₃O₈ = NaAlSi₂O₆ + SiO₂. альбит = жадеит + кварц

4. Обменные реакции без кристаллизации новых минеральных фаз. Перераспределение химических элементов в этих реакциях происходит между уже существующими минералами. Например, парагенезис пироксена и граната устойчив в широком диапазоне температур и давлений. Но при увеличении температуры сосуществующие гранат и пироксен с первичными составами становятся неравновесными, в результате чего между минералами происходит перераспределение железа и магния. В гранате растёт концентрация магния (пиропового минала), а в пироксене увеличивается содержание железа (ферросилитового минала). Нередко подобные обменные реакции из-за низкой скорости диффузии компонентов в обменной реакции касаются лишь краевых частей соседствующих минералов, поэтому состав центральной части минерала отвечает исходным Р-Т условиям его кристаллизации, в то время как состав изменённой периферийной части отражает направленность изменения Р-Т условий метаморфизма. Составы подобных зональных пар минералов, частично изменённых в процессе метаморфизма, позволили разработать минеральные геотермометры и геобарометры, которые используют для определения абсолютных значений температур и давлений метаморфического процесса.

При изучении метаморфических пород различают равновесные, реликтовые минералы и минералы позднего диафтореза. *Равновесными* минералами в метаморфической породе называют новообразованные минералы, кристаллизующиеся в результате достижения равновесия в новых Р-Т условиях метаморфизма, при которых образовалась данная порода. Набор равновесных минеральных фаз, слагающих метаморфическую породу, называется *парагенезисом*.

Реликтовыми называют минералы исходных пород, оказавшиеся устойчивыми при определённых Р-Т условиях метаморфизма. К реликтовым минералам часто относятся акцессорные минералы (апатит, циркон, рутил, титанит, турмалин), минералы магматических пород (пироксен, основной плагиоклаз), рудные минералы. Если в породе сосуществуют минералы раннего и более позднего парагенезисов, это означает, что реакция между ними прошла не полностью. В этом случае говорят о *минеральной ассоциации*.

Минералы позднего диафтореза заменяют равновесные минералы, но образуются после метаморфического процесса в результате регрессивного метаморфизма (например, серицит, образующийся по плагиоклазу).

8.2.3. Фации метаморфических пород

Метаморфическая фация – термин, введённый Эсколой [Eskola, 1920] для обозначения совокупности парагенезисов метаморфических минералов, образующихся и остающихся стабильными при определённых термодинамических условиях. Существует несколько петрогенетических схем фаций, одна из которых приведена с изменениями на рис. 83 и в табл. 14 [Eskola, 1920]. Каждой области на диаграмме соответстуют определённые температура и давление, при которых формируются одинаковые парагенезисы метаморфических минералов в породе при Р-Т условиях, и которые соответствуют определённой тектонической обстановке и характеризуют время и место в геологической истории района. На диаграмме границы между фациями широкие, поскольку являются довольно условными и приблизительными.



Рис. 83. Диаграмма метаморфических фаций в отношении температуры и давления (по [Eskola, 1920])

Таблица 14

Метаморфические (фации в за	висимост	и от тем	пературы	и давления
	(по:	[Eskola, 19	920])		

Фация	Температура	Давление		
Цеолитовая	Низкая	Низкое		
Пренит- пумпеллиитовая	Низкая и средняя	Низкое и среднее		
Роговиковая	От средней до максимальной	Низкое		
Голубых сланцев	От низкой до средней	От среднего до максимального		
Зеленосланцевая → Амфиболитовая → Гра- нулитовая	Средняя → Высокая	Умеренное		
Эклогитовая	От средней до максимальной	Высокое		

Н. Л. Добрецовым, В. В. Ревердатто, В. С. Соболевым и другими учёными предложена несколько иная, но более подробная схема метаморфичесих фаций, которая приведена с изменениями на рис. 84 в табл. 15 [Фации метаморфизма, 1970].



Рис. 84. Петрогенетическая схема фаций метаморфизма (по: [Фации метаморфизма, 1970] с упрощениями)

Таблица 15

Характеристика фаций метаморфизма (по: [Фации метаморфизма, 1970])

Фация	Т Р		Характеристика			
Группа А – фации контактового метаморфизма Фации низкого давления, соответствующие в основном контактовому метаморфизму. По минеральным ассоциациям давление оценивается от 1 бар до 3–4 кбар, что соответ- ствует глубинам 10–12 км. Температурный интервал контактового метаморфизма от 550 го 1200 °C. Сили има консебация доржения в Р						
А ₀ – спуррит- мервенитовая	900– 1200 °C	200–300 бар	Характерна для ксенолитов в вулкани- ческих породах или в непосредственном контакте с интрузиями габброидов. Имеет крайне ограниченное распро- странение. Фация для класса карбонат- ных составов подразделяется на две субфации: мервинит-кальцитовую и монтичеллит-спуррит-тиллитовую			
А ₁ – пироксен- роговиковая	700– 900 °C	От 10 бар до 3–4 кбар	Характерна для внутренних частей ореолов, генетически связанных с ин- трузиями различных габброидов. Фация подразделяется на две субфации: волла- стонит-геленит-анортитовую и гроссу- ляровую			
А ₂ – амфибол- роговиковая	550– 800 °C	От 10 бар до 3–4 кбар	Подразделяется на две субфации: силлиманитовую субфацию амфиболо- вых роговиков и андалузитовую субфа- цию амфиболовых роговиков			
А ₃ – мусковит- роговиковая	550– 600 °C	3–4 кбар	Локализована во внешних частях контактовых ореолов			
Группа В – фации регионального метаморфизма умеренных давлени						
В ₁ – гранулитовая (двупироксено- вых гнейсов)	750– 1000 °C	от 4–5 кбар до 12–13 кбар				
В ₂ – амфиболитовая (силлиманит- биотитовых гнейсов)	650– 800 °C	4—8 кбар	Температура колеблется от 300–400 °C до 900–1000 °C, давление – от 3–4 кбар до 10–15 кбар. Для Р _{Н2О} закономерно убывает от низкотемпературных фаций В4 и В5 к высокотемпературным фаци-			
В ₃ – эпидот- амфиболитовая (андалузит- мусковитовые сланцев)	500–650 °C	7,5–10 кбар	ям В1 и В2, где оно опускается до 0,2–0,3 Р _{общ} . Напротив Р _{СО2} возрастает в соответствующих пределах			
В ₄ – зеленых сланцев	350- 550 °С	7–10 кбар				

Окончание табл. 15

Фация	Т	Р	Характеристика		
Группа С – фации метаморфизма высоких давлений					
Относится к «локальному метаморфизму». Температура варьирует в пределах					
300–1000 °С. При низких температурах характерно давление 8 кбар, при высоких –					
свыше	15 кбар. Обы	ічно локализуют	ся в узких тектонических зонах		
С ₁ — эклогитовая	850– 1000 °C	>14 кбар	Содержит омфацит, пироп- гроссуляровый гранат, коэсит (поли- морфную модификацию SiO ₂ , образу- ющуюся при высоких давлениях), ру- тил, амфибол и иногда алмаз		
С ₂ – дистеновых гнейсов и ам- фиболитов	650– 850 ℃	10–17 кбар	Соответствует силлиманит-биотитовой фации группы В, но в поле устойчиво- сти кианита		
С ₃ – дистен- мусковитовых сланцев (глаукофан- альмандиновая)	500– 650 °C	11—>15 кбар	Нижняя граница фации определяется устойчивостью дистена и альмандина в области давлений до 15 кбар и линией лавсонита при Р _{общ} > 15 кбар. Фация разделена на две субфации С ₃ а и С ₃ b линией устойчивости жадеита		
С ₄ – жадеит- лавсонит- глаукофано- вая (голубых сланцев)	300– 550 °C	8–10 кбар	Границы определяются устойчивостью лавсонита, глаукофана, эпидота и жаде- ита		

В предлагаемой схеме (см. рис. 84) выделены серии фаций, различающиеся по давлению. В отличие от схемы Эсколы здесь границами фаций служат линии минеральных равновесий, ограничивающие термодинамические поля устойчивости важнейших минеральных парагенезисов. При выделении фаций метаморфизма учитываются критические и запрещенные минеральные ассоциации.

8.2.4. Формы миграции элементов при метаморфизме

Процессы метаморфизма сопровождаются перемещением вещества (миграцией элементов) двумя способами: *диффузионным* и *инфильтрационным*. Первый может осуществляться как между твёрдыми фазами при наличии разницы химического потенциала элементов, так и в неподвижном растворе при наличии разницы концентрации, когда элементы диффундируют в сторону их мень-
шей концентрации. Второй механизм реализуется при наличии движущихся растворов, перемещение которых связано с разницей давления. В природных условиях крайне редко проявляется только инфильтрационный или только диффузионный механизм миграции элементов, обычно имеется преобладание того или другого способа переноса вещества.

В зависимости от поведения элементов во время метаморфических процессов, они подразделяются на инертные и подвижные. Для расшифровки характера метаморфических процессов используют подвижные элементы, а инертные – для реконструкции протолита метаморфических пород. Менее подвижными в процессах низкотемпературного метаморфизма и гидротермальных процессах на океаническом дне являются Ti, высокозарядные элементы (HFSE: Nb, Ta, Zr, Hf, Y), редкоземельные элементы (REE, за исключением Eu и Ce) и Th [Ludden, Gelinas, 1982; Humphris, 1984]. Легкие лантаноиды (LREE) более подвижны при высоком отношении флюид/порода, в отличие от тяжёлых РЗЭ (HREE).

8.2.5. Классы метаморфических пород и типы метаморфизма

Метаморфические горные породы подразделяются на три класса, в зависимости от Р-Т условий метаморфизма и геологической обстановки, в которой они образовались:

Регионально-метаморфические (динамо-термальнометаморфические) породы формируются при одновременном воздействии направленного (литостатического) и гидростатического давления и повышенной температуры, вызванной региональным кондуктивным тепловым потоком. *Региональный метаморфизм* распространён на значительных площадях и затрагивает большие объемы земной коры на глубине. К регионально-метаморфическим породам относятся сланцы, гнейсы, гранофельзы или кристаллосланцы, мраморы.

Контактово-метаморфические (термально-метаморфические) породы образуются в результате воздействия тепла остывающих интрузивных магматических масс на вмещающие породы (рис. 85). Подобный тип метаморфизма называется контактовым. Интенсивность этого вида метаморфизма зависит от множества факторов: состава вмещающих пород, характера контактов, глубины залегания интрузивного тела, его формы и размера, температуры и состава магмы, в том числе и содержание летучих компонентов. К контактово-метаморфическим породам относятся полосчатые роговики, массивные роговики с мозаичной или роговиковой структурой и контактовые мраморы. Очень часто этот тип метаморфизма сопровождается контактово-метасоматическими изменениями, главным образом пневматолитовыми и гидротермальными, с привносом вещества из интрузии. Метасоматические изменения накладываются на уже сформированные контактовые роговики.



Рис. 85. Контактовый метаморфизм вмещающей толщи при внедрении гранитной интрузии (по: [Winter, 2010])

Дислокационно-метаморфические (динамометаморфические) породы образуются под действием сильного давления на протолит при сравнительно невысоких температурах и низком гидростатическом давлении. Процессы динамометаморфизма сопровождаются возникновением тектонических нарушений, деформацией пород их дроблением и разрушением, иногда полной или частичной перекристаллизацией. К дислокационно-метаморфическим породам относятся брекчии и катаклазиты; милониты или филлониты.

Импактиты – породы, возникшие под воздействием удара о Землю или взрыва метеоритов. Подобный метаморфизм называют импактным (ударным). Он характеризуется высокими давлениями (от 10–100 кбар и выше) и температурой (более 1500 °C). В зависимости от степени и характера воздействия на породы мишени различают дроблёные, плавленые и конденсационные импактиты, от степени перемещения – аутигенные и аллогенные импактиты.

8.2.6. Поведение элементов при метаморфизме

Геохимия метаморфизма изучает поведение и закономерности перераспределения химических элементов между равновесными минералами, которые образовались в результате изменения термодинамических условий геологической среды.

Прогрессивный региональный метаморфизм

Для того чтобы доказать, что твёрдофазовые изменения в породе произошли в результате именно метаморфических процессов, необходимо подтвердить субизохимичность этих процессов, а это возможно лишь в том случае, если определён состав протолита. Обычно в метаморфических комплексах метаморфическая фациальная зональность параллельна напластованию пород, вследствие чего невозможно установить состав протолита в разных зонах метаморфизма. Однако иногда встречаются участки метаморфических толщ, где метаморфическая фациальная зональность располагается вкрест простирания первичной слоистости метаосадочных пород. Это позволяет проследить изменение содержания элементов от протолита к породам, с постепенным нарастанием степени мета-Подобные морфизма. зоны исследовались Б. В. Петровым, В. А. Макрыгиной в хамардабанском и патомском метаморфических комплексах, благодаря чему удалось установить некоторые закономерности поведения элементов в процессе прогрессивного регионального метаморфизма [Петров, Макрыгина, 1975; Макрыгина 1981]. Установлено, что кремний, алюминий, титан, хром, торий и РЗЭ в метаморфическом процессе ведут себя инертно. С ростом степени метаморфизма в железистых пелитах отмечается увеличение содержаний марганца, железа и элементов группы железа, при этом количество магния почти не меняется. Элементы группы железа (кобальт, никель, ванадий и хром) ведут себя так же, как железо, а литий – как магний. С увеличением Р-Т условий метаморфизма возникает декарбонатизация анкерита с перераспределением кальция в плагиоклаз и гранат, при этом общий уровень кальция в различных породах остаётся потоянным. Содержащийся в карбонатных и основных породах стронций изоморфный с кальцием при метаморфизме также ведёт себя инертно. В условиях низко- и среднетемпературного метаморфизма в породах отмечается инертное поведение калия и натрия, а также изоморфных с ними рубидия и бария, поскольку вдоль метаморфической зональности не происходит обмена щелочными элементами между соседними пластами. С ростом Р-Т условий метаморфизма до амфиболитовой фации в начале мигматизации углистых метапелитов отмечаются существенные изменения по содрежанию калия, и еще более значительные – рубидия.

С ростом P-T условий метаморфизма количество воды, углекислоты, углерода и бора в кристаллических фазах снижается. Содержание воды в высокоглиноземистых сланцах в пределах одной метаморфической фациальной зоны остаётся постоянным, но с переходом в метаморфическую фациальную зону с более высокими P-T условиями в них отмечается снижение концентрации воды. Это объясняется перекристаллизацией пирофиллита с образованием кианита, кварца и свободной воды:

> $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \rightarrow Al_2SiO_4O + 3SiO_2 + H_2O.$ пирофиллит \rightarrow кианит + кварц + вода

В карбонатных и известково-силикатных породах в условиях зеленосланцевой фации в результате реакции декарбонатизации карбонатных минералов происходит высвобождение углекислоты. Углекислота возникает также в результате окисления углеродистого вещества, которое происходит за счёт восстановления трёхвалентного железа. Когда всё железо восстановлено, то неокисленное углеродистое вещество перекристаллизовывается в графит, устойчивый до больших глубин и высоких температур (до Р-Т условий перехода его в алмаз). В некоторых случаях, при высоком содержании углеродистого вещества в породе, для полного его окисления ресурсов кислорода может не хватать. Тогда при повышении температуры сначала идёт разрушение сложных углеродистых соединений с выделением лёгких фракций углеводородов, большей частью газообразных, которые могут запечатываться в виде газовожидких включений и в дефектах кристаллических решёток новообразованных минералов [Антипин, Макрыгина, 2008].

Установлено, что на концентрацию *урана и тория* в метаморфических породах влияют два основных фактора: исходное содержание элементов в протолите и Р-Т условия фации метаморфизма [Титаева, 2000]. Содержание урана и тория зависит от формационной принадлежности протолита. Например, повышенная концентрация рассеянного урана характерна для углеродистых, углисто-глинистых сланцев и других пород, обогащенных органическим веществом и фосфором, в то время как кварциты и известняки практически не содержат данных элементов. Процессы прогрессивного метаморфизма горных пород вызывают направленную миграцию урана и тория из зон с высокими температурами и давлениями в области с низкими Р-Т условиями [Ермолаев, 1983] (табл. 16). В Р-Т условиях низкой и средней ступеней регионального метаморфизма по сравнению с протолитом средние содержания урана снижаются. В отличие от фаций с высокими Р-Т условиями метаморфизма, заметной дисперсии тория в этом случае не отмечено.

Таблица 16

Уран в сланцах и парагнейсах Украинского щита,	10^{-4}	%
(по: [Белевцев, Комаров, 1975])		

	Фация метаморфизма						
Осадки	зеленосланцевая	амфиболитовая	гранулитовая				
Хемогенные	0,8	0,6	0,4				
Терригенные	2,4	1,7	0,7				

Очищение породы от радиоактивных примесей может происходить по двум механизмам: при поверхностной десорбции (отгонке) примесей в водно-углекислую фазу, которая образуется при метаморфизме, и при перекристаллизации минерала-носителя. Реакции перекристаллизации и замещения протекают на границе двух фаз: породообразующий минерал – окружающий пленочный флюидный раствор (по: [Ермолаев, 1983]). По мере повышения температуры и давления из пород уран выносится сильнее, чем торий, поскольку уран, окисляясь до 6+, образует подвижные крупноразмерные уранил-карбонатные комплексы, неспособные к изоморфизму, а торий не образует подобные окисленные формы. Как следствие разности поведения урана и тория отмечается закономерный рост торий-уранового отношения с увеличением степени метаморфизма от фации к фации. На высоких ступенях метаморфизма торий, подобно урану, отгоняется по механизму перекристаллизации [Титаева, 2000].

Таким образом, на прогрессивном этапе регионального метаморфизма в широком интервале температур протолит испытывает перегруппировку некоторых породообразующих элементов, при этом химический состав метаморфизующейся породы практически остаётся прежним. По сути, данный процесс является изохимическим в отношении элементов, определяющих состав породы. Поведение большинства редких и рассеянных элементов также инертно. Даже при тонком переслаивании осадочного протолита отмечается сохранность всех особенностей его состава, что позволяет реконструировать условия седиментации, палеогеодинамические обстановки и состав источников сноса терригенного материала [Антипин, Макргина, 2008]. Подвижными при прогрессивном этапе регионального метаморфизма являются такие летучие компоненты, как вода и углекислота, высвобождающиеся при нарастании Р-Т параметров. Они обеспечивают транспортировку таких подвижных элементов, как бор, сера и уран.

Завершающим этапом прогрессивной стадии метаморфизма является *метаморфическая мигматизация* или *эктексис* – процесс преобразования протолита в результате дифференциации вещества с образованием мигматита. Мигматит – метаморфическая порода, состоящая из следующих компонентов: неосомы или лейкосомы – новообразованные участки выплавок гранитного (гранодиоритового, эпидот-плагиоклаз-кварцевого и др.) состава; меланосомы – участки, обогащённые меланократовыми минералами, представляющими собой рестит после выплавки и стяжения лейкократовых компонентов в прослои и жилки; палеосомы – реликтовые участки протолита, не затронутые процессом мигматизации.

Происхождение мигматитов является дискуссионным вопросом. Считается, что процесс метаморфической мигматизации происходит без поступления химических компонентов извне, соответственно, эта метаморфическая система является закрытой, не происходит изменения общего химического состава. Некоторые исследователи полагают, что мигматиты образуются при частичном плавлении протолита (анатексис) под влиянием флюидов, формирующихся при распаде водосодержащих минералов. Другие полагают, что жильный материал неосомы генетически связан с избирательной сегрегацией вещества исходной породы в результате диффузионного переноса, затем при достижении лейкосомой состава гранитной эвтектики в условиях амфиболитовой фации метаморфизма может происходить частичное плавление с образованием гранитоидного расплава.

Гранулитовая фация метаморфизма

Отличительной особенностью гранулитовой фации метаморфизма является «сухость» флюидного режима, что очень сильно влияет на закономерности поведения элементов. Прогрессивный переход от среднетемпературных P-T условий фаций метаморфизма к гранулитовой встречается исключительно редко. Обычно прослеживается обратная картина, когда участки породы, метаморфизованной в гранулитовой фации наблюдаются в виде реликтов среди пород с признаками наложенной ретроградной амфиболитовой фации. Изучение флюидных включений в минералах гранулитов показало, что флюид преимущественно на 90 % состоит из CO₂ и почти не содержит воды. Обнаружена прямая зависимость между литостатическим давлением и PCO₂ при гранулитовом метаморфизме. Судить о влиянии P-T условий гранулитовой фации метаморфизма на поведение элементов в породах можно, только сопоставляя уровни концентрации элементов с аналогичными по составу неметаморфизованными породами, что позволило авторам работ [Rudnick, McLennan, Taylor, 1985; Ножкин, Туркина, 1993; Туркина, 2014; Туркина, Ножкин, 2014] выявить следующие закономерности:

1. Породы гранулитовой фации в различной степени обеднены крупноионными литофильными элементами – рубидием, цезием, ураном, реже торием.

2. Калий при гранулитовом метаморфизме ведёт себя инертно, поскольку в магматических породах и породах гранулитовых комплексов калий-лантановое отношение идентично.

3. Низкие содержания рубидия устанавливаются в гранулитах, протолитом для которых послужили породы основного и реже среднего состава, не содержащих такие минералы-носители рубидия, как биотит и калиевый полевой шпат.

4. Высокое торий-урановое отношение в гранулитах указывает на обеднение их ураном по сравнению с торием. Эксперименты по выщелачиванию урана слабыми кислотами свидетельствуют о преимущественном выносе из гранулитов урана, рассеянного в породообразующих минералах, на долю которых приходятся не более 20–40 % урана [Ножкин, Туркина, 1993].

5. Некоторые кислые гранулиты имеют низкое торийурановое отношение, не отличающееся от среднекоровых значений, что предполагает вынос при гранулитовом метаморфизме не только урана, но и тория.

6. В большинстве кислых и средних гранулитах величина лантан-ториевого отношения находится в диапазоне, соответствующем магматическим и осадочным аналогам, что подтверждает инертное поведение Th, которое обусловлено вхождением его в структуру акцессорных минералов, прежде всего, монацита, сохраняющегося при гранулитовом метаморфизме.

Динамотермальный метаморфизм

Локальный динамотермальный метаморфизм приводит к уменьшению содерджания урана в метаморфических породах, независимо от состава первичных осадков. На глубоких ступенях динамотермального метаморфизма подобное поведение повторяет и торий, при этом происходит и уменьшение дисперсии концентраций [Титаева, 2000].

Контактовый метаморфизм

При контактовом метаморфизме на химический состав образующихся метаморфических пород сильно влияют составы протолита и магматического расплава, а также интенсивность воздействия расплава на исходные породы. Если воздействие магматического расплава ограничивается только привносом тепла, то образующиеся роговики по всему экзоконтакту интрузива теряют только летучие компоненты без изменения содержаний породообразующих элементов и по составу соответствуют исходным вмещающим породам. При поступлении из остывающей интрузии постмагматических растворов происходит интенсивное метасоматическое преобразование вмещающих пород. Состав их значительно меняется вплоть до образования скарновых и гидротермальных месторождений.

В условиях контактового метаморфизма в экзоконтакте гранитных интрузий, прорывающих хемогенные и терригенные отложения, наблюдается лишь миграция урана. Торий ведёт себя достаточно инертно. Отмечается лишь его незначительное перераспределение внутри экзоконтактовых зон, что приводит к увеличению неоднородности концентраций [Титаева, 2000].

Регрессивный метаморфизм (диафторез)

Регрессивная стадия метаморфизма инициируется декомпрессией пород в результате их эрозии на этапе завершения орогенного этапа в коллизионной геодинамической обстановке, что приводит к снижению P-T условий и, как следствие, к преобразованию минеральных парагенезисов и структурно-текстурных особенностей протолита. Очень часто среди пород с признаками низкотемпературного метаморфизма наблюдаются реликтовые следы более высокотемпературного метаморфизма.

Если покровно-надвиговый тектогенез коллизионной обстановки сменяется сдвиговыми движениями, то это может привести к неравномерному распределению напряжений в метаморфической

толще. В таком случае происходит отделение метаморфогенной флюидной фазы и проникновение ее с больших глубин в области с низким давлением и повышенной проницаемостью пород. Если флюиды провоцируют аллохимическое преобразование пород, то метаморфические процессы сменяются метасоматическими.

При снижении Р-Т условий регрессивного метаморфизма происходит привнос урана и частично тория. Максимальные концентрации урана и тория отмечены в породах зеленосланцевой фации, наименьшие – в гранулитовой. Содержание урана и тория близки в одних и тех же породах, претерпевших одинаковую степень метаморфизма прогрессивной и регрессивной стадии, но обычно оно несколько ниже в метаморфических породах, образованных в регрессивную стадию метаморфизма. Сходное поведение радиоактивных элементов наблюдается в зонах контактового и дислокационного метаморфизма прогрессивной и регрессивной стадий.

8.2.7. Использование геохимических данных для реконструкции состава протолита и условий формирования метаморфических пород

Несмотря на то что в процессе метаморфизма первичные минералы и текстурно-структурные особенности исходной породы сохраняются редко, субизохимический характер метаморфизма позволяет реконструировать природу протолита даже для глубоко метаморфизованных толщ. Существуют диаграммы, в которых для восстановления состава протолита используются элементы, с одной стороны инертные в водных флюидах, а с другой – индикаторные для опредёлённых типов первичных пород.

Для восстановленияисходной природы протолита метавулканитов, метаосадков и некоторых интрузивных пород удобны диаграммы А. Н. Неелова, А. А. Предовского и де Ля Роша. На них обозначены поля составов основных, средних и кислых вулканитов или глинистых, песчанистых и карбонатных осадочных пород.

Диаграммы А. Н. Неелова

А. Н. Неелов в 1979 г. предложил петрохимическую классификацию метаморфизованных осадочных, вулканических и некоторых интрузивных пород на основе девяти параметров: 1) кремнекислотность $s = SiO2/\Sigma$ общ; 2) основность $b = Fe_2O_3 + FeO + MgO + CaO$; 3) m = MgO/(MgO + CaO); 4) $f = Fe_2O_3 + FeO + MnO$; 5) глиноземистость $a = Al_2O_3/SiO_2$; 6) $t = TiO_2/Al_2O_3$; 7) щёлочность $n = Na_2O + K_2O$; 8) калиевость $k = K_2O/(Na_2O + K_2O)$;

9) карбонатность $c = 2CO_2/(CaO + MgO + FeO) \times 100 \%$.

Чтобы рассчитать параметры, анализы пород пересчитываются на сухое вещество (из общей суммы компонентов (в вес. %) вычитаются количества (в вес. %): потери при прокаливании, H_2O^- , CO_2 ; получившаяся сумма приводится к 100 % и все петрохимические компоненты пропорционально пересчитываются) и затем переводятся в атомные количества.

Для реконструкции первичной природы метаморфических пород и анализа эволюционных трендов эндогенного и экзогенного петрогенеза А. Н. Нееловым построены диаграммы в координатах глиноземистости *a* и основности *b*. Нанесены поля силикатных, смешанных и несиликатных категорий осадочных пород (рис. 86). По величине глиноземистости выделяются три крупные группы осадков – пелиты (a > 0,3), алевролиты (0,23 > a < 0,3) и псаммиты (a < 0,23). Более дробно они делятся по параметру карбонатности *c*. Для определения протолита метаморфических вулканитов и некоторых интрузивных образований используется диаграмма (рис. 87) в тех же координатах, что и диаграмма для осадочных пород, но с учётом параметров кремнекислотности *s* и других параметров (*n*, *t*), которые наносятся на диаграмму в виде векторов к точкам составов.

Точная идентификация первичного генезиса протолита метаморфической породы с помощью диаграмм А. Н. Неелова не всегда осуществима, поскольку поля метаосадков и метавулканитов частично перекрываются. Уточнение производится с помощью диаграмм, в которых в качестве параметров используются индикаторные соотношения редких элементов.



Рис. 86. Диаграмма в координатах а – b для силикатных, смешанных и несиликатных категорий осадочных пород [Неелов, 1979]

a – глиноземистый модуль = Al₂O₃/SiO₂ (ат. кол.); b – общая меланократовость породы = Fe2O3 + FeO + MgO + CaO (ат. кол-во). 1 – границы надгрупп и групп; 2 – линия, примерно соответствующая Al₂O₃ – (CaO + Na₂O + K₂O) \approx 0,3; 3 – глинистый порог.

Поля составов силикатных, смешанных и несиликатных категорий осадочных пород: І – мономиктовые (кварцевые) псаммитолиты, ультрасилициты: Іа – слабокарбонатистые (слабожелезистые); Іб – карбонатистые (железистые); Ів – карбонатные (высокожелезистые – джеспелиты); Іг – песчаные карбонатолиты (с кварцем), ультрасилицилитовые карбонатолиты; Ід – песчанистые карбонатолиты; Іе – карбонатолиты с примесью зёрен кварца или слабокремнистые; ІІ – олигомиктовые псаммитолиты, силициты: ІІа – слабокарбонатистые (слабожелезистые); ІІб – карбонатистые (железистые); ІІв – карбонатные карбонатно-железистые; ІІг – песчаные карбонатолиты; ІІд – песчанистые карбонатолиты, силицитовые карбонатолиты; ІІд – песчанистые карбонатолиты, силицитовые карбонатолиты; ІІе – карбонатолиты с примесью олигомиктового песчаного материала или слабокремнистые, полимиктовые псаммотолиты; III – кислые туффиты, субсилициты: IIIа–1 – аркозы, субаркозы; IIIа–2 – полимиктовые; IIIб – грауваккиовые песчаники, карбонатистые и железистые полимиктовые песчаники, туффиты среднего и основного составов; IIIв – карбонатные и карбонатножелезистые; Шг – песчаные карбонатолиты; Шд – песчанистые карбонатолиты, субсилицитовые карбонатолиты; IIIе - карбонатолиты с примесью песчаного и туфового материала; IV – олигомиктовые алевролиты, кислые туффиты: IVa – полимиктовые алевролиты; IV6 – грувакковые алевролиты, пелит-алевролитовые аргиллиты, туффиты основного состава, глиноземистые граувваки, карбонатистые и железистые алевролиты; IVв - карбонатные алевролиты, глиноземистые псаммотолиты; IVг - алевролитовые карбонатолиты; IVд – алевролитистые карбонатолиты; IVе – карбонатолиты с примесью алевритового или глиноземистого псаммитового материала; V-Va – алевропелитовые аргиллиты; V6 – карбонатистые, железистые; Vв – карбонатные; Vг – мергели (малоглиноземистые); Vд - глинистые карбонатолиты; Ve - карбонатолиты с примесью алевропилитового материала; VI–VIa – пелитовые аргиллиты; VI6 – карбонатистые, железистые; VIв – карбонатные; VIг – мергели (умеренноглиноземистые); VIд – глинистые карбонатолиты; VIe - карбонатолиты с примесью алевропилитового материала, субсиаллиты; VII - гидрослюдиты пирофиллитовые; VIIa - иллитовые, гидрослюдистые и др.; VIIб - карбонатистые, железистые; VIIв - карбонатные; VIIг - мергели субсиаллитовые; VIIд – субсиаллитовые карбонатолиты; VIIе – карбонатолиты с примесью субсиаллитового материала; VIII - сиаллиты; VIIIa - слабокарбонатистые, слабожелезистые; VIII6 – карбонатистые, железистые; VIIIв – высокожелезистые (c = 25-40 %), карбонатистые (c = 25–50 %); VIIIг – ферросиалиты (c > 40 % Fe₂O₃); VIIIд – сиаллитовые карбонатолиты; VIIIе – карбонатолиты с примесью сиалитового материала; IX – латериты: IXa – слабожелезистые; IXб – железистые; IXв – высокожелезистые (c = 25-40 % Fe₂O₃); IXг – ферролатериты; X – латерит-бокситы; Xa – слабожелезистые; Xб – железистые; Xв – высокожелезистые (c = 25-40 % Fe₂O₃); Xг – ферролатерит-боксты; XI – бокситы; XIa – слабожелезистые; XIб – железистые; XIв – высокожелезистые $(c = 25 - 40 \% Fe_2O_3)$



Рис. 87. Диаграмма в координатах а – b для вулканитов и некоторых интрузивных образований) [Неелов, 1979]

a – глиноземистый модуль = Al₂O₃/SiO₂ (ат. кол-во), b – общая меланократовость породы = Fe₂O₃ + FeO + MgO + CaO (ат. кол-во). Границы: I – групп вулканитов известково-щелочной серии по параметру *s*; II – формационных типов вулканитов; III – нижняя граница высокоглиноземистых вулканитов.

Поля составов: 1 – ультракислые липаритоиды (s_4^3) и липаритоиды (s_4^2) ; 2 – липарит-дацитоиды (s_4^{-1}) ; 2а – трахилипарит-дациты (n > 0,21); 3 – дацитоиды (s_3^{-3}) ; 3а – трахидациты (n > 0,21); 36 – щелочные дациты – бостониты и др. (n > 0,30); 4 – андезитдацитоиды (s_3^2) ; 4а – трахиандезит-дациты (n > 0, 17); 4б – андезит-дацитовые трахиты $(n > 0,21); 5 - андезитоиды (s_3^{-1}); 5a - трахиандезиты <math>(n > 0,17); 6 - андезит-базальтоиды$ (s_2^{4}) ; 6а – трахиандезит-базальты (n > 0,17); 6б – щелочные андезит-базальты (андезитбазальтовые трахиты, фонолиты и др., n > 0,21); 6в – толеитовые андезит-базальты (n = 0,07-0,13); 7 - базальтоиды (s₂³); 7а - трахибазальты, спилиты (n = 0,17-0,21); 7б щелочные базальты (базальтовые трахиты, фонолиты и др., n = 0,21-0,40); 7в – толеитовые базальты, траппы (n < 0,10); 7г – габбро-анортозиты; 7д – анортозиты; 7е – пикритовые базальты; 8 – базанит-базальтоиды (s₂²); 8а – трахибазанит-базальты (n = 0, 17 - 0, 21); 8б – щелочные базанит-базальты (n > 0, 21); 8в – лунные базанитбазальты (а > 0,400); 8г – толеитовые базанит-базальты; 8д – пикритовые базанитбазальты; 9 – базанитоиды (s_2^{1}) ; 9а – умереннощелочные оливиновые базаниты («щелочные оливиновые базальты» океанов n = 0,10-0,13; 96 – трахибазаниты (n = 0,13-0,13); 96 – трахибазан (0,17); 9в – щелочные базаниты (n > 0,17); 9г – пикритовые базаниты; 10 – пикритоиды (s_1^2) ; 10а – коматииты пикритовые, меймечиты и их интрузивные аналоги; 10б – пикриты; 10в и 10г – умереннощелочные пикриты (анкаромиты, лимбургиты и др.); 10д – щелочные пикриты (нефелиниты, авгиты и др., (n = 0,13-0,30); 10e - габброанортозиты лунные; 11 – меймечитоиды (s_1^{-1}) ; 11а – кимберлиты (a > 0, 1, t = 0, 25 - 0, 45), лерцолиты; 116 – меймечиты; 11в – перидотиты, гарцбургиты, дуниты, малоглиноземистые меймечиты; 11г – щелочные меймечитоиды (нефелин-мелилитовые, мелилитовые и дp.)

Диаграммы А. А. Предовского

Сдвоенная бинарная диаграмма А. А. Предовского (1970 г.) в координатах FAK (рис. 88) служит для восстановления первичного состава метаморфизованных алюмосиликатных магматических и осадочных пород, где

 $F = (Fe_2O_3 + FeO + MgO)/SiO_2 - фемичность породы;$

 $A = Al_2O_3 - (CaO' + Na_2O + K_2O) - частная глиноземистость;$

 $CaO' = CaO - CO_2 - поправка на карбонатность породы;$

 $K = K_2O - Na_2O - соотношение щелочей;$

Параметры рассчитываются в молекулярных количествах. Составы пород отображаются в основном поле AF и для дополнительного контроля на вспомогательном KF. Так же как на диаграммах A. H. Неелова, поля пород частично перекрываются, поэтому A. A. Предовским разработана вспомогательная диаграмма в координатах $Al_2O_3 - (K_2O + Na_2O)$ (рис. 89). Она основана на том, что при разрушении кислых магматических пород продукты их разрушения – аркозы – всегда обогащаются кварцем, что приводит к закономерному увеличению в них SiO_2 и соответственно уменьшению Al_2O_3 и ($K_2O + Na_2O$). Тренд на диаграмме указывает направление изменения состава нормальных субграувакк и аркозов при уменьшении содержания кварца.



Рис. 88. Диаграмма FAK для восстановления исходного состава метаморфизованных алюмосиликатных осадочных и магматических пород [Предовский, 1970].

Точки составов: 1 – изверженные породы; 2 – осадочные породы; 3 – минералы; 4 – границы поля зернистых осадочных пород (в правой части диаграммы) и объединённого поля обломочных пород и глин (в левой части); 5 – граница поля хемогенных силицитов; 6 – границы полей магматических полей (снизу вверх – ультраосновных, основных, средних и кислых, кислых); 7 – границы поля щелочных магматитов.

Поля осадочных и вулканогенно-осадочных пород: І – зернистые, осадочные и смешанные породы; ІІ – пелиты; ІІІ – хемогенные силициты; ГВ – граувакки; Арк – аркозы; Ка – каолин; Ил – иллит; ВК – вермикулит; ГС – гиббсит; ДП – диаспор.

Точки составов изверженных пород: 1 – дунит; 2 – верлит; 3 – пикрит; 4 – диаллагит; 5 – эклогит; 6 – кимберлит; 7 – лейцитит; 8 – габбро; 9 – спилит; 10 – эссексит; 11 – бескварцевый диорит; 12 – кварцевый диорит; 13 – гранодиорит; 14 – дацит; 15 – олигоклазовый гранит; 16 – известково-щелочной гранит; 17 – комендит; 18 – трондьемит; 19 – аплит; 20 – риолит; 21 – пегматоидный гранит; 22 – витербит; 23 – средний известково-щелочной сиенит; 24 – трахит; 25 – луяврит; 26 – уртит; 27 – мариуполит; 28 – анортозит

Диаграмма Я. Э. Юдовича

На основе петрохимического изучения метааркозов и метариолитов рифейских толщ Приполярного Урала Я. Э. Юдовичем для разделения метатерригенных пород и метариолитов в 1970 г. была предложена диаграмма в координатах фемического модуля $\Phi M = (Fe_2O_3 + FeO + MgO)/SiO_2$ и суммы щелочей (Na₂O + K₂O) (рис. 90). Для сравнения на диаграмме пунктирными линиями показаны поля метаграувакк и кварцитов, которые следует диагностировать в координатах ГМ (глиноземистый модуль) – НКМ (натриево-калиевый модуль).







Рис. 90. Диаграмма ФМ – (K₂O + Na₂O) (мол. кол-во) для отличия средних и кислых магматитов от обычных субграувакк [Предовский, 1970]

Диаграмма Н. де Ля Роша)

Тройная диаграмма де Ля Роша (1971 г.) позволяет в результате сопоставления составов метаморфических пород в координатах $SiO_2 - (TiO_2 + Fe_2O_3 + FeO + CaO) - Al_2O_3$ реконструировать их осадочную, вулканогенную или осадочно-вулканогенную природу (рис. 91). На диаграмму нанесены поля глин, аркозов, граувакк, карбонатных пород и линия магматических дифференциатов от габбро до гранитов.

Если протолит имел магматическое происхождение, то для восстановления геодинамических условий генезиса метаморфических пород используют диаграммы, которые применяют для магматических пород, в противоположном случае применяют диаграммы для терригенных пород. В качестве реперов используют редкие элементы, которые остаются инертными в процессе метаморфизма и поэтому равны начальному их содержанию в протолите.



Рис. 91. Треугольная диаграмма Н. де Ля Роша [1971] для реконструкциипротолита метаморфических пород.

Линия с кружками – тренд магматических пород с главными их типами; ММ – монтмориллонит; ИЛЛ – иллит; І–V – более зрелые осадки и вулканиты патомского комплекса: І – метапелиты; ІІ – метапесчаники; ІІІ – метабазальты; ІV – метатуффиты; V – металатериты; 1–3 – средние составы метапород хамардабанского комплекса, продукты разрушения средних и основных вулканитов; кресты – гнейсы чуйской серии – ортопороды [Антипин, Макрыгина, 2008]

8.2.8. Метасоматическая зональность. Подвижность компонентов при метасоматозе

Порода, подвергающаяся процессу метасоматоза, находится в твердом состоянии, при этом её объем не изменяется (правило Линдгрена), а обменные реакции происходят с растворёнными в воде компонентами. С помощью водных флюидов происходит приток и вынос вещества с растворением исходных минералов и отложением новых. Активность водного флюида увеличивается, если в нём содержится углекислый газ, борная кислота, фтороводород, хлороводород и другие компоненты. Флюид может также содержать галоиды щелочных и сульфаты щелочноземельных металлов, редкие и рудные элементы, наличие которых зависит от состава источника флюидов. Так же как при метаморфизме, процессы метасоматоза сопровождаются перемещением вещества, т. е. миграцией элементов двумя способами: диффузионным и инфильтрационным.

Диффузионный перенос компонентов в межпоровом водном флюиде происходит из-за разницы их химической активности и распространяется на расстояние всего в несколько метров, проявляясь только в тех зонах, где поровые водные флюиды остаются неподвижными, образуя метасоматические жилы вдоль трещин на контакте пород контрастного состава. На инстенсивность диффузионного метасоматоза влияют отсутствие перепадов давления водных флюидов, концентрация растворённых компонентов (атомов, комплексных ионов, молекул) и их миграция через неподвижные поровые водные флюиды в ту сторону, где их концентрации низки. Типичным признаком метасоматических пород, образовавшихся в результате диффузионных процессов, является постепенное изменение минералов и/или их составов вкрест простирания метасоматической зоны.

При инфильтрационном переносе компоненты перемещаются движущимися растворами, фильтрующимися по микротрещинам, образовавшимся в породе в результате тектонических нарушений, дробления или рассланцевания. Инфильтрационный способ миграции элементов всегда комбинируется с диффузионным и превалирует над ним. Подобный вид метасоматоза может затрагивать значительные объёмы пород. Типичным признаком метасоматических пород, образовавшихся в результате инфильтрационных процессов, является их зональность с резкими границами между зонами, при этом в каждой зоне состав одной разновидности новообразованных минералов остаётся постоянным. В каждой зоне может происходить образование минералов, которых в следующей зоне может и не быть (рис. 92). Если породы различаются по пористости, то это правило нарушается. Тогда в метасоматической зоне могут оставаться реликтовые участки протолита или замещается та или иная разновидность минерала, обычно самая мелкозернистая. Крайней степенью метасоматического замещения является появление мономинеральных метасоматических пород, они формируются вдоль трещин, по которым поступают растворы. В качестве примера можно привести кварцевые, флюоритовые или карбонатные жилы.

Важнейшими факторами метасоматического процесса, так же как и при изохимическом метаморфизме, являются температура, давление и наличие флюида (раствора), вызывающего метасоматические преобразования. Метасоматические процессы осуществляются в значительном диапазоне температур и давлений. В мантии и глубинных частях литосферы метасоматоз может совершаться при высоких температурах и давлениях. При этом свойства минералообразующей среды, переносящей компоненты, занимают промежуточное положение между состоянием флюида и флюидонасыщенной магмы. Процессы, возникающие в этом случае, относят к мантийному метасоматозу. Большое влияние на интенсивность метасоматоза оказывает состав метасоматизирующего флюида. Причиной возникновения экзогенных метасоматических процессов являются поверхностные воды, а эндогенных метасоматических процессов – гидротермальные и надкритические растворы.



Рис. 92. Инфильтрационная метасоматическая зональность в породах с разной проницаемостью [Антипин, Макрыгина, 2008].

Рассеянная амфиболизация в проницаемом биотитовом сланце и резкие границы между узкими зонами диопсида, клиноцоизита и скаполита в форстеритовом мраморе в висячем экзоконтакте кварцевой жилки мощностью 10 см.

Метасоматические процессы, вызванные воздействием магматических интрузий, Д. С. Коржинский назвал метасоматозом магматической и постмагматической стадий. В результате кристаллизации магмы образуется ювенильный флюид, который вызывает метасоматоз магматической стадии. На постмагматической стадии метасоматоза метеорный флюид вовлекается в процесс циркуляции флюидов в конвективных ячейках в экзоконтакте интрузивных тел. С уменьшением температуры происходит эволюция постмагматического флиюда, которая выражается последовательной сменой его кислотно-щелочного состава. Соответственно, выделяют раннещелочную стадию метасоматоза, стадию кислотного выщелачивания и позднещелочную стадию метасоматоза. При определённых условиях изменение состава флюида вызвает снижение растворимости компонентов, содержащихся во флюиде, за счёт чего происходит образование различных месторождений полезных ископаемых.

В зависимости от характера замещения протолита и его геологического положения выделяют несколько типов метасоматических процессов:

1. *Автометасоматоз* – тип метасоматоза, который образуется на постмагматическом этапе в результате воздействия на протолит собственных флюидов, возникающих при остывании магмы. Автометасоматоз проявляется в верхних частях магматических тел. К автометасоматозу относят серпентинизацию ультраосновных пород и альбитизацию гранитных пород.

2. Контактовый метасоматоз – это метасоматоз, возникающий на контакте магматической интрузии и вмещающих пород. Выделяют эндоконтактовые метасоматические зоны, образующиеся по магматическим породам и экзоконтактовые метасоматические зоны, формирующиеся при контактовом метасоматозе, служат индикаторами, отражающими стадии эволюции магматической системы. Например, в раннюю постмагматическую стадию на контакте интрузивного тела с вмещающей карбонатной породой образуются скарны (контакт гранитных или диоритовых интрузий с известняками или доломитами). К контактовым метасоматическим породам относят вторичные кварциты и грейзены, которые некоторыми исследователями рассматриваются как продукты процессов приконтактового выщелачивания.

3. Биметасоматоз – это разновидность контактового метасоматоза, когда изменение пород происходит по обе стороны от контакта интрузивного тела и вмещающих пород в результате двусторонней диффузии компонентов (рис. 93).

4. Околожильный метасоматоз (околорудный метасоматоз) – разновидность диффузионного метасоматоза, когда вдоль трещины, в которой находятся растворы с диффундирующими компонентами, образуются жилы с симметричной метасоматической зональностью. Таким образом, по обе стороны от трещины на равном расстоянии от её центра образуются одинаковые метасоматические образования. Околожильные метасоматичекие процессы протекают в широком диапазоне температур, но всегда связаны кислотной постмагматической стадией. С Околожильные метасоматические породы, содержащие полезные компоненты, образуют жильные и штокверковые месторождения.

5. Региональный метасоматоз – процесс метасоматического изменения пород, обусловленный внедрением крупных магматических интрузий. Региональный метасоматоз проявляется в условиях больших глубин, занимает обширные площади в различных геологических обстановках и характеризуется щелочной спецификой. Обычно внешние зоны метасоматических пород, образующихся в результате регионального метасоматоза, связаны с рудными месторождениями.

В. И. Левицкий предложил встречную диффузию классификацию метасоматических процессов, компонентов. регрессивном возникающих этапе на (табл. 17). метаморфизма 3a основу метасоматических типизации пород принята зависимостьих формирования от Р-Т параметров и состава протолита, по которому они образуются.



Рис. 93. Схема формирования диффузионного биметасоматического скарна: растворы движутся вверх вдоль контакта гранита и известняка (по: [Антипин, Макрыгина, 2008]). 1-2 - экзоскарн: 1 – диопсидовый; 2 – гранатовый (андрадитгроссуляровый); 3-4 - эндоскарн: 3 ортоклаз-эпидотовая и 4 – эпидотовая зоны. Стрелки показывают

235

Таблица 17

Типизация метасоматитов по субстрату и последовательности проявления (по: [Левицкий, 2005] с упрощениями)

			Состав протолита										
Процесс	Темпера- турный интервал	Группы		Апоалюмос	силикатные пор	оды		Апокарбон пород	Апоквар циты				
процесс		Подгруппы, классы	Высоко- глиноземистые сланцы	Пла- гиогнейсы	Основные сланцы, амфиболиты	Габбро	Гиперба- зиты	Доломитовые мраморы	Кальци- товые мраморы	Кварци- ты с кар- бонатами			
Метамор- фическая дифферен- циация и гранитиза- ция	650–700	Мигматиты первого высо- котемператур- ного этапа	Плагиомигматиты (привнос растворами Na ₂ O, SiO ₂ и вынос CaO, MgO, FeO)	Плагио- мигмати- ты	Плагиомиг- матиты базификаты	Эклогитопо- добные поро- ды (привнос MgO, FeO)	Эклогито- подобные породы				Di, Pl, Qtz		
	650–700 при снижении Р	КПШ- мигматиты второго высо- котемператур- ного этапа	КПШ-мигматиты (привнос растворами K ₂ O, SiO ₂ и вынос CaO, MgO, FeO)	КПШ- мигмати- ты	КПШ- мигматиты	Плагиомиг- матиты	Плагио- мигмати- ты	Мд-скарны	скарны	Di, KIIIII, Qtz			
Анатексис	650–700	Граниты – магматический этап	Граниты	Граниты	Граниты	Плагиоклази- ты	Плагио- клазиты	Сиениты Ne- сиениты	Сиениты Святоно- ситы	Аляски- ты			
Матасама	500–600	Постмигмати- ты	Crd, Sil, Rt	Grt, Sil, Bt, КПШ	Скарноподоб. Grt, Amph	Скарнопо- добные Grt, Amph	Скарнопо- добные Grt, Amph	Скарны + Scp, КПШ, Spl	Scp, Di, Wo	Phl, Amph			
тоз средне- темпера-	450–500		Ms, And, Crn, Spr	Ms, St, And, Crd	Crd, Grt, Ged	Ged, St, Trm, Phl	Ged, St, Phl, Spr	Scp, Phl, Sod, Lzr	Sc, Grt, Wo	Ampii			
турный	350-450		Src, Czo, Rbn	Ep, Chl, Src, Prh	Ep, Act, Chl, Py,Grph	Ep, Act, Chl, Py, Grph	Ep, Py, Grph	Известковые скарны Ер, Ves, Ccn, Sch	Trm, Ep, Ves, Grph	Grt, Ep, Wo			
Низкотем- ператур- ные изме- нения	300–350		Chl, Gbs, Dsp	Ab, Chl, Cal, суль- фиды	Chl, Stp, Tlc	Chl, Stp, Tlc, Brt	Chl, Stp, Tlc, Brt	Chl, Tlc, Stp сульфиды	Chl, Tlc, Stp сульфи- ды	Chl, Brt			
Полезные ископаемые		аемые	Rbn, Spph, Абразивы	Ms, Ky	Crn, Rbn, Grt	Grs, Co, Ni, V	Pt, Au,Ni	Phl, Fe, B, Офиокальцит	Wo	Wo			

Примечание к табл. 17: КПШ – калиевый полевой шпат; Ab – альбит; Act – актинолит; Amph – амфиболы; And – андалузит; Brt – барит; Bt – биотит; Cal – кальцит; Ccn – канкринит; Chl – хлорит; Crd – кордиерит; Crn – корунд; Czo – клиноцоизит; Di – диопсид; Dsp – диаспор; Ep – эпидот; Ged – жедрит; Gbs – гиббсит; Grph – графит; Grs – гроссуляр; Grt – гранат; Ky – кианит; Lzr – лазурит; Ms – мусковит; Phl – флогопит; Pl – плагиоклаз; Prh – пренит; Py – пирит; Qtz – кварц; Rbn – рубин; Rt – рутил; Sch – шеелит; Scp – скаполит; Sil – силлиманит; Sod – содалит; Spph – сапфир; Spl – шпинель; Spr – сапфирин; Src – серицит; St – ставролит; Stp – стильпномелан; Tlc – тальк; Trm – тремолит; Ves – везувиан; Wo – воласстонит.

Считается, что основными признаками метасоматоза является сохранение исходного объема протолита и наличие метасоматической зональности, при которой количество минералов в каждой зоне закономерно увеличивается в направлении от источника флюида. *Метасоматическая зональность* – пространственная закономерная последовательность расположения различных метасоматических пород, образовавшихся в результате единого метасоматического процесса. В зависимости от изменения компонентного состава флюида, его кислотно-осно́вных свойств и температуры выделяют несколько типов метасоматической зональности:

1. Зональность с рядом фронтов метасоматического замещения и последовательным уменьшением количества минералов в парагенезисе, вплоть до образования мономинеральных пород по направлению от передовой (внешней) к тыловой (внутренней) зоне метасоматической колонны. Подобная зональность возникает как результат изменения компонентного состава флюида при фильтрации из-за взаимодействия с протолитом. Различные компоненты флюида имеют разную подвижность, но постепенно переходят из инертного состояния в подвижное.

2. Метасоматическая триада – совокупность трех зон метасоматической колонны: зона щелочного метасоматоза (накопление сильных оснований R₂O), кислотного метасоматоза (накопление амфотерных веществ R₂O₃ или RO₄) и зона базификации (накопление слабых оснований – RO). Такая зональность возникает из-за изменения кислотно-осно́вных свойств фильтрующигося флюида вследствие обменных реакций с протолитом. По теории эволюции флюида [Коржинский, 1936] происходит образование опережающей волны кислотности в фильтрующейся колонне щелочного флюида, что обусловливает смену щелочного флюида кислотным, а затем его нейтрализацию. 3. Температурная зональность возникает, поскольку при одинаковом химическом составе флюида метасоматиты, образованные при разных температурах, определяющих форму связи химических элементов, будут иметь различные минеральные парагенезисы и относиться к разным минеральным фациям единой метасоматической колонны.

Каждый из вышеперечисленных типов зональности может образовать определенную метасоматическую колонку, но в природе процессы очень часто комбинируются и наблюдается сочетание различных типов зональности, что и обусловливает сложный характер реально существующих метасоматических колонок.

Два фактора влияют на формирование метасоматической зональности: дифференциальная подвижность компонентов [Коржинский, 1973] и фильтрационный эффект, когда растворенное вещество отстаёт от растворителя при продвижении флюида через микропористую среду [Коржинский, 1955].

Как упоминалось выше, компоненты в метасоматическом процессе имеют разную степень мобильности. Понятие о дифференциальной подвижности компонентов впервые ввел Д. С. Коржинский, обозначив различную мобильность компонентов в метасоматическом процессе, когда часть компонентов ведёт себя инертно, а другая – подвижно. Д. С. Коржинский определил ряд подвижности компонентов, в котором их подвижность снижается слева направо: H₂O, CO₂, S, SO₃, K₂O, Na₂O, F, CaO, O₂, FeO, P₂O₅, BaO, MgO, SiO₂, A1₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ [Коржинский, 1952], хотя мобильность компонентов зависит от множества факторов и изменяется в зависимости от условий, в которой происходит конкретный метасоматический процесс. Из-за различной мобильности элементов при диффузионном и инфильтрационном метасоматозе, растворенные во флюиде вещества передвигаются на различные расстояния, последовательно меняя инертное состояние на подвижное на определенном фронте замещения. Концентрация компонентов также меняется при продвижении от одной зоны к другой зоне метасоматической колонки. Дифференциальная подвижность компонентов зависит от кислотноосновных свойств флюида и протолита, поэтому в каждом отдельном случае наиболее подвижными будут либо щелочи, либо слабые основания, либо амфотерные элементы, в результате чего из флюида выпадает тот или иной компонент. Границы такой смены условий принято называть геохимическими барьерами. При метасома-

тическом процессе факторами равновесия системы являются массы нерастворимых компонентов протолита, температура и давление флюида, концентрации растворимых компонентов во флюиде, задаваемые извне. Прочие параметры, включая и массы растворимых компонентов в протолите, будут зависеть от факторов равновесия. Для мобильных компонентов факторами равновесия являются их химические потенциалы. Согласно правилу фаз Гиббса, количествоо фаз $\Phi = k + 2 - n$. Каждый подвижный компонент добавляет в систему по одной степени свободы, снижая на единицу количество сосуществующих фаз. Наибольшее количество фаз равно или меньше количества инертных компонентов и не зависит от количества подвижных компонентов. Изменение количества фаз на границах метасоматических зон связано с тем, что один из инертных компонентов переходит в подвижное состояние. При полном протекании метасоматического процесса тыловая зона метасоматической колонки становится мономинеральной.

Природу фильтрационного эффекта объясняют:

1) механизмом обменной сорбции ионов на поверхности твердых частиц [Чернобережский, Голикова, Гирфанова, 1974];

2) электрокинетическим взаимодействием между диффундирующими в растворе ионами и двойным электрическим слоем, образующимся на стенках пор [Жариков, Дюжикова, Максакова, 1962];

3) гидролизом, приводящим к появлению сложных катионов с гидроксильными группами, обладающими большими размерами, из-за чего они задерживаются при прохождении их через тонкопористые среды [Овчинников, Масалович, 1966];

4) разницей атомно-ионных радиусов [Лебедев, 1969].

Анионы, являясь небольшими по размеру, опережают более крупные катионы при фильтрации через микропористые фильтры. Мобильность катионов обусловлена размерами их радиусов, например, натрий проходит через микропористые фильтры быстрее, чем кальций, что приводит к их разделению в метасоматическом процессе.

Количество вещества ma, прошедшее через фильтр, выражается формулой:

$$dma = \varphi a Ca dv$$
,

где фа – коэффициент фильтрационного эффекта, демонстрирующий, какая часть вещества прошла через фильтр с раствором; Ca – исходная концентрация раствора, *v* – объем раствора. С помощью фильтрационного эффекта объясняют генезис метасоматических пород некоторых рудных месторождений и засоленности грунтовых вод.

В зависимости от состава взаимодействующих с протолитом флюидов выделяют *кремнещелочной, щелочной, кислотный,* известковый, магнезиальный, железистый метасоматоз.

С метасоматическими процессами связаны многие крупные месторождения полезных ископаемых: скарновые месторождения Fe, Cu, Au, Ag, W, Mo; грейзеновые месторождения Sn, W, Mo, Be, слюды, флюорита; альбититовые месторождения Ta, Nb, Th, U, P3Э, Zr; месторождения Au и Sb, связанные с пропилитами и березитами. Породы, формирующиеся в результате метасоматических процессов, называют метасоматитами или собственными именами (грейзены, скарны, пропилиты, березиты), также к названию могут добавляться соответствующие определения: щелочные, железистые метасоматиты и т. д. Состав метасоматитов зависит от состава протолита, pH и температуры флюида (см. табл. 18). Метасоматиты обычно характеризуются гранобластовыми структурами, но могут наследовать текстуры протолита или формировать собственные текстуры от массивной до ритмично-полосчатой.

8.3. Осадкообразование

8.3.1. Общая характеристика осадочного процесса

Формирование осадочного чехла протекает при смене ряда геологических процессов, в той или иной мере влияющих на конечный продукт, наблюдаемый в настоящее время.

Начальным этапом процесса осадкообразования нужно считать процесс *гипергенеза*. Гипергенные (рожденные на поверхности) процессы характерны для верхней части литосферы: «они представляют совокупность сложных физических и химических взаимодействий литосферы, гидросферы и атмосферы. Здесь особую роль начинает играть свободный кислород, и приобретают исключительное значение коллоидные процессы. Здесь и только здесь в качестве нового мощного фактора геохимической миграции выступают жизненные процессы и процессы технической деятельности человека» [Сауков, 1975].

Таблица 18

Главные типы метасоматических горных пород малых глубин (по: [Мехоношин, Колотилина, 2006])

Типы метасоматитов	Протолит	Минеральный состав	Параметри	ы раствора	Рудная минера-				
типы метасоматитов протолит типеральный состав		T, °C	pН	лизация					
Метасоматические породы, равновесные с щелочными растворами									
Фениты	1, 2, 3	Neph, КПШ, щелочные Рх и Amph, Bt, Mgt, Cal	800–500	10-8					
Содалитовые метасомати- ты	1, 2	Sod, КПШ, щелочные Рх и Amph, Bt, Mlt, Cal	600–300	9,5–8					
Анальцимовые метасома- титы	1, 2	Anc, КПШ, щелочные Рх и Amph, Chl, Fl, Cal	350-200	9–7	Nb, Zr, Be, REE				
Микроклиниты	1	Mc, Bt, Aeg	600–400	8,5–7					
Альбититы	1, 2	Ab, Aeg, Rbk, Mgt	500-300	8-7					
Эгирин-флюоритовые ме- тасоматиты 3		Aeg, Fl, Cal	500-300	8–7					
Эйситы	1, 2, 3	Ab, Qtz, Chl, Cal, Ank, Ap, Hem	300-150	7–6	U, Mo				
Мет	асоматически	е породы, равновесные с растворами, близк	хими к нейтраль	ной среде					
Магнезиальные скарны	3	Fo, Di, Fas, Cal, Spl, Prc, Phl, бораты	900–600	8–5,5	Fe B				
Известковые скарны	1, 2,3	Grs-Andr, Di-Hed, Wo, Ves, Ep	700–450	8-5,5					
Кварц-калишпатовые (био- титовые) метасоматиты 1, 2		Or-Mc, Phl-Bt, Qtz, Anh	600–350	6,5–4,5	Sn, Mo, Cu				
Кварц-плагиоклазовые ме- тасоматиты	1, 2, 3	Pl, Qtz, Amph, Bt, Ves, Cb	500-300	6,5–4,5					

Окончание табл. 18

Турмалиниты	1, 2	Tur, Qtz, Src, Chl	500-250	6,5–3,5	Sn, W, Cu	
Пропилиты	1, 2	Ep, Act, Chl, Ab, Adl, Zeo, Cal, Py	350-150	6,5–4,5	Cu, Zn, Pb, Au, Ag	
Гидрослюдиты 1, 2		Гидрослюды, смешаннослойные силика- ты, Ank, Qtz 150–5		6,5–4	Au, U, As, Sb, Hg	
	Метас	оматические породы, равновесные с кислым	ии растворами			
Цвиттериты	1	Протолитионит-Znw-сидерофиллит, Qtz, Tpz, Fl	550-300	5–3	Mo. Sn. W. Be.	
Грейзены 1		Ms-Lpd,Qtz, Tpz, Ab, Fl	500-300	5–3	Ta, Bi	
Слюдиты	2, 3	Phl, Bt, Ms, Pg, Mrg, Fl, Tlc, Chl	hl 500–300 5–3			
Березиты (серицитолиты)	1	Src, Qtz, Cal, Dol-Ank, Py	400–200	5–4	Mo. Cu. Zn. Pb.	
Листвениты	2	Fch, Dol-Ank, Mgs-Brn, Qtz, Py	400–200	5-4	Bi, Au, Ag, U	
Аргиллизиты	1, 2	Kln, Mnt, гидрослюды, Zeo, Opl, All, Hll, Sdr, Qtz	300–50	5–2	Ag, U, As, Sb, Hg	
Вторичные кварциты	1, 2	Qtz, Crn, Dsp, And, Prl, Src, Alu, Hem, Py, Mrc	500-300	4-1	_	

Примечание: протолит: 1 – кислые магматические; терригенные породы и продукты их метаморфизма; 2 – основные и ультраосновные магматические породы и продукты их метаморфизма; 3 – карбонатные породы. Сокращения: КПШ – калиевый полевой шпат; Ab – альбит; Aeg – эгирин; Act – актинолит; Adl – адуляр; All – аллофан; Alu – алунит; Amph – амфиболы; Anc – анальцим; And – андалузит; Andr – андрадит; Anh – ангидрит; Ank – анкерит; Brn – брейнерит; Bt – биотит; Cal – кальцит; Cb – карбонатные минералы; Chl – хлорит; Crn – корунд; Di – диопсид; Dol – доломит; Dsp – диаспор; Ep – эпидот; Fas – фассаит; Fch – фуксит; Fl – флюорит; Fo – форстерит; Grs – гроссуляр; Hed – геденбергит; Hem – гематит; Hll – галлуазит; Lpd – лепидолит; Kln – каолинит; Mc – микроклин; Mgs – магнезит; Mgt – магнетит; Mlt – меланит; Mnt – монтмориллонит; Mrc – марказит; Mrg – маргарит; Ms – мусковит; Neph – нефелин; Opl – опал; Or – ортоклаз; Phl – флогопит; Pl – плагиоклаз; Prg – парагонит; Prk – периклаз; Prl – пирофиллит; Px – пироксены; Py – пирит; Qtz – кварц; Rbk – рибекит; Sdr – сидерит; Sod – содалит; Spl – шпинель; Src – серицит; Tlc – тальк; Tpz – топаз; Tur – турмалин; Ves – везувиан; Wo – воласстонит; Zeo – цеолиты; Znw – циннвальдит.

Гипергенные процессы рождают *осадки*, а из осадков в результате дальнейших процессов формирования и преобразования получаются *осадочные горные породы;* в итоге образуется осадочная оболочка Земли – *стратисфера*.

Седиментация (от лат. sedimentum – оседание) – образование всех видов осадков в природных условиях путем перехода осадочного материала под действием гравитационных либо центробежных сил из подвижного (растворенного) или взвешенного состояния в неподвижное (осадок) [Геологический словарь, т. 2, 1978]. Формирование осадков может происходить как на поверхности суши (эоловый перенос), так и в водной среде (в реках, озерах, морях, океанах), частично за счет терригенного (аллотигенного) материала, принесенного извне в готовом виде, частично за счет биогенной и хемогенной отсадки некоторых (обычно наиболее труднорастворимых) соединений из наддонной воды (в водоемах) и текущей (в реках, ручьях, стекающих со склонов). Кроме того, отмечаются вулканогенно-осадочный и тиллитовый (связанный с ледниками) типы литогенеза. В вулканогенно-осадочном типе формирование осадка происходит за счет лавового, пеплового, гидротермального и эксгалятивного материала, доставляемого в зону седиментации в основном в условиях спрединговых и островодужных поступлений материала. Тиллитовый тип осадконакопления формируется за счет движения и таяния ледника, загрязненного обломочным материалом.

Скорость седиментации зависит от массы, размера и формы частиц, вязкости и плотности среды, а также от ускорения свободного падения. Соответственно наиболее крупные частицы песчаной размерности выпадают в осадок в непосредственной близости от источника сноса терригенного материала в морской бассейн (проксимальный шельф), а частицы с алевро-пеллитовой до пелитовой размерности накапливаются в дистальной области океана.

После осадконакопления наступает первая стадия преобразования осадившегося материала осадочных пород – *диагенез* (от греч. *dia* – завершённость действия, и *genesis* – рождение, возникновение). Данный этап представляет собой комплекс природных процессов преобразования первично седиментационных осадков в осадочные горные породы. На этапе диагенеза происходит физикохимическое уравновешивание осадка, представляющего собой первоначально неравновесную открытую систему, резко обводнённую и богатую органическим веществом как живым (бактерии), так и мёртвым. Различают два этапа диагенетического минералообразования: окислительный, связанный с верхним слоем осадка, ещё содержащим свободный О₂, и восстановительный, охватывающий более глубокие слои, лишённые О₂, и характеризующийся редукционными процессами. Синхронно с формированием диагенетических минералов осадок теряет свободную воду и несколько уплотняется.

Следующим этапом преобразования продукта седиментации является его катагенетическое преобразование - катагенез. Данный этап характеризуется интенсивным уплотнением осадков под влиянием усиливающегося давления и частичным преобразованием устойчивых как терригенных, так и аутигенных компонентов породы. Другими словами, катагенез – направленный по действию комплекс постдиагенетических процессов, протекающих в осадочных породах вплоть до превращения в метаморфические. Катагенетические изменения пород и заключенного в них органического вещества обусловлены в основном действием температур и давлений. В стадии катагенеза выделяются два этапа: ранний, характеризующийся наличием неизмененного глинистого вещества в терригенных и глинистых породах, и поздний, характеризующийся наличием измененного глинистого вещества и появлением структур растворения обломочных зерен под давлением. Другая градация процесса катагенетических преобразований предполагает деление на прото-, мезо- и апокатагенез.

Завершается цикл постседиментационных преобразований стадией метагенеза (от греч. *meta* – за, после и *genesis* – рождение, происхождение) – *метаморфизм*. Эта стадия глубокого минералогического и структурного изменения осадочных пород в нижней части стратисферы, происходящая главным образом под влиянием повышенных температур и давления в присутствии минерализованных растворов. В эту стадию широко развиваются процессы перекристаллизации ранее образованных аутигенных минералов и глинистого вещества, растворения и кристаллизации под давлением главных породообразующих минералов осадочных пород.

Итак, цикл формирования и преобразования осадочных горных пород представляет собой поэтапную смену геологических процессов:

ГИПЕРГЕНЕЗ \rightarrow СЕДИМЕТНОГЕНЕЗ \rightarrow ДИАГЕНЕЗ \rightarrow КАТАГЕНЕЗ \rightarrow МЕТАГЕНЕЗ.

Подводя итог описанию осадочного процесса, можно резюмировать, что образование осадков происходит как на суше, так и в водных бассейнах. Главными источниками вещества для образования осадков служат продукты выветривания и разрушения горных пород.

Осадочный процесс представляет собой циклическое перемещение вещества, осуществляемое на границах литосферы, гидросферы, биосферы и атмосферы. Он начинается с выветривания материнского субстрата, сложенного магматическими, метаморфическими и осадочными породами, переходит в водный или эоловый перенос продуктов их разрушения с последующим накоплением этих образований в конечных водоемах стока. Далее осадки трансформируются, уплотняются и переходят в слоистые осадочные породы. Перекрывая друг друга, осадочные отложения постепенно уходят вглубь слоистой оболочки Земли, в области повышенных температур и давлений. В результате они все интенсивнее метаморфизуются, а иногда подвергаются переплавлению или палингенезу. Тектонические процессы, формирование орогенов и внедрение магматических масс в складчатые системы завершают цикл осадочного породообразования и вместе с эндогенными породами ввергают осадочные толщи в гипергенный круговорот. Осадочный геологический цикл повторяется снова, хотя иногда тектонические движения могут и прерывать нормальное развитие осадочного процесса, делая его цикл незавершенным. В целом главными движущими силами осадочного процесса на Земле является борьба тектонических эндогенных сил, создающих поднятия и хребты, с агентами выветривания, представляющими экзогенные силы, стремящиеся нивелировать созданные неровности рельефа.

8.3.2. Химический состав осадочных пород

Выдающаяся особенность осадочных пород состоит в усиленной дифференциации вещества, приводящей к образованию таких высоких концентраций отдельных химических элементов (Si, C, Ca, Fe и др.), которые не достигаются ни в одном другом природном процессе. Концентрация SiO₂ в песках и в песчаниках может превышать 99 %, Al₂O₃ в бокситах может достигать 70 %, Fe₂O₃ в лимонитах – до 75 %, FeO в сидеритах – до 60 %, MgO в доломитах – до 20 %, CaO в известняках – 56 %. Следует подчеркнуть, что это продукты исключительно земного процесса, неизвестного на других планетах Солнечной системы. В отличие от минералов магматических пород минералы осадочных пород представлены более простыми соединениями, например, оксидами, гидрооксидами, солями. В большинстве осадочных пород наблюдается органическое вещество. Это остатки растений или скелетных частей, раковин организмов в виде окаменелостей.

Несмотря на то что осадочные породы имеют огромное видовое разнообразие, тем не менее можно выделить три главных типа отложений с приблизительно равным их соотношением в осадочном слое земной коры. Это глинистые сланцы, песчаники и карбонаты (табл. 19).

Таблица 19

Осадочные породы	Clarke,	Leitha. Mead,	Ронов и др.,	Среднее
	1924 г.	1915 г.	1989 г.	
Глинистые сланцы	80	82	54	72
Песчаники	15	12	28	18
Карбонаты	5	6	18	10

Соотношение главных типов пород в осадочной оболочке Земли (по: [Мейсон, 1971])

Как известно, глинистые сланцы и породы составляют основу осадочного слоя земной коры, именно они в основном определяют его геохимические характеристики [Козлов, 2007]. В особенности это относится к их углеродистым и углеродсодержащим разновидностям, которые в литературе именуются как черный сланец.

Согласно принципу геохимического баланса процессов осадкообразования Кларка – Гольдшмидта – Виноградова средний химический состав осадочных пород как пород вторичных, производных глобального геохимического круговорота, за исключением так называемых избыточных летучих компонентов (H₂O, CO₂, S, Cl, Br, I, B), должен быть равным среднему составу магматических пород. Однако этот принцип нарушается огромным избытком CO₂ и Ca, связанных между собой в форме карбоната в составе осадочных пород. Этот избыток Ca требует либо специфического дополнительного источника Ca, либо потери осадочной оболочкой в ходе геологической истории всех других типов отложений, кроме карбонатных. Ни тот ни другой путь обогащения осадочной оболочки Ca невозможно объяснить эволюцией вещества Земли, и проблема баланса Ca остается на сегодня нерешенной. В табл. 20 приведены оценки средних петрохимических составов глинистых сланцев (по различным авторам) и для сопоставления составы базальтов и земной коры. В настоящее время считается, что именно вещество базальтовых пород служило основным первоисточником для формирования в последующем как состава земной коры, так и, в частности, ее глинистого вещества. Глинистое вещество практически полностью повторяет состав базальтов по содержанию кремнекислоты, однако содержания прочих петрогенных элементов имеют существенные отличия. Так, по сравнению с базальтами, глинистые сланцы резко обеднены группой мафических элементов: железом, магнием и кальцием, а также натрием, но при этом отмечается обогащение калием и глиноземом Al₂O₃.

Таблица 20

-		[Спран	Земная зочник по	н кора геохимии	, 1990]	I [Справо	SCHS-1 [Multi-			
Компоненть	Базальты	по данным Кларка и Вашингтона	по данным Тейлора	по данным Виноградова	Среднее	по данным Виноградова	по данным Овчинникова	по данным Ронова с соавт.	Среднее	ment Refer- ence , 2004]
SiO ₂	49,06	55,11	60,24	62,06	59,14	50,93	46,00	57,85	51,59	61,21
TiO ₂	1,36	0,97	0,95	0,75	0,89	0,75	0,73	0,84	0,77	0,91
Al ₂ O ₃	15,7	14,27	15,64	15,30	15,07	19,86	14,67	16,83	17,12	16,80
Fe ₂ O ₃	12,45	6,72	6,62	6,65	6,66	4,76	6,32	6,76	5,95	5,57
MnO	0,31	0,10	0,12	0,13	0,12	0,08	0,10	0,13	0,10	0,057
MgO	6,17	3,22	3,87	3,10	3,40	2,22	2,49	2,75	2,49	2,67
CaO	8,95	4,61	5,81	5,54	5,32	3,54	2,94	3,09	3,19	1,14
Na ₂ O	3,11	3,56	3,19	3,38	3,38	0,89	1,35	1,37	1,20	0,95
K ₂ O	1,52	2,88	2,51	3,00	2,80	2,74	3,17	3,30	3,07	3,72
P_2O_5	0,45	0,28	0,24	0,21	0,24	0,18	0,16	0,18	0,17	0,086
CO ₂	0,06	0,32	0,07	0,08	0,16	3,66	4,03	5,16	4,28	1,41
SO ₃	0,08	0,12	0,07	0,12	0,10	0,75	0,65	0,91	0,77	1,53
F	0,04	0,027	0,062	0,066	0,052	0,05	0,07	0,06	0,06	0,12
Cl	0,008	0,18	0,013	0,017	0,07	0,016	0,002	0,08	0,03	—
H ₂ O	1,62	—	—	—	_	_	3,60	3,93	3,76	_

Средний петрохимический состав базальтов, земной коры и глинистых сланцев по данным разных авторов, мас. %

Противоположность в распределении в глинистых осадках (в том числе черных сланцев) Na и K связана с сорбированием крупных катионов калия глинами, которые являются продуктами гипергенеза полевых шпатов, в то же время небольшие катионы натрия вместе с пресными водами мигрируют в океан и там накапливаются совместно с песчанистым материалом в условиях зоны шельфа. Высвобождающиеся в процессах гипергенеза базальтовых пород магний и кальций, точно так же выносятся в океан, где формируют специализированные карбонатные осадки.

Особо следует отметить, что происхождение глинистых сланцев как метаморфизованных океанических осадков отражается в повышенных содержаниях в них углерода, серы, хлора и воды. По сравнению с базальтами 70-кратное обогащение глинистых сланцев органическим веществом связано с интенсивным концентрированием в них углерода биогенного океанического происхождения. Концентрирующиеся в глинистых сланцах сера и хлор в количествах, превышающих их содержания в базальтах в 10 и 4 раза соответственно, отражают накопление этих элементов в морской воде в результате их выбросов с вулканическими газами, постоянных подводных извержений, связанных с океаническими рифтами, океаническими дугами и часто с зоной задугового спрединга. Повышенные же содержания воды связаны с особенностями строения (группа слоистых и слоисто-ленточных силикатов) и состава глин, влияющими на их адсорбционные свойства.

Как видно из данных табл. 20, пониженные содержания железа, магния, кальция, натрия и повышенные калия отличают глинистые породы от среднего состава земной коры, как и от среднего состава базальтов, причем кора по сравнению с глинистыми осадками существенно обогащена также и кремнекислотой.

В табл. 21 приведено сравнение содержаний редких элементов, концентрации которых в среднем составе глинистых осадков заметно превышают их концентрации в среднем составе земной коры. Редкие элементы расположены в порядке, соответствующем их номеру в таблице Менделеева. Концентрирование в глинистых осадках редких элементов связано с их *сорбцией* глинистыми минералами. Количественные различия концентраций отражены в количествах кларков концентрации земной коры. Если расположить редкие элементы в порядке убывания их кларков концентрации в глинистых осадках, они образуют следующий ряд (цифры в скобках – кларки концентрации): Cd (23), Sb (10), B (8,3), S (7), Hg (5), Cl (4,7), As (3,9), Cs (3,6), Sn (2,7), Br (2,5), Cr (2). Уровень обогацения глинистых сланцев остальными редкими элементами составляет менее двух кларков земной коры. Большая часть редких элементов, резко концентрирующихся в морских глинистых осадках, представлена элементами вулканических выбросов: Sb, B, S, Hg, Cl, As, Br. Концентрирование цезия объясняется его тесным изоморфизмом с калием. Необходимо также подчеркнуть, что концентрируя такие экологически опасные элементы, как Cd, а также Sb, Hg, As, глинистые осадки постоянно очищают от избытков этих элементов морские воды.

Таблица 21

Элементы,	Земная	Глинистые	KK3	Элементы,	Земная	Глинистые	кк ₃
Γ/T	кора	осадки ²	КК	Γ/T	кора	осадки ²	IXIX
Li	32	60	1,9	As	1,7	6,6	3,9
В	12	100	8,3	Br	2,1	¹ 6	2,5
Р	930	$^{1}700$	0,75	Mo	1,1	¹ 2	1,8
S	470	¹ 3300	7	Cd	0,0013	0,3	23
Cl	170	800	4,7	Sn	2,5	¹ 6,8	2,7
V	90	¹ 130	1,4	Sb	0,5	¹ 2	10
Cr	83	¹ 105	1,3	Cs	3,7	¹ 13,5	3,6
Cu	47	60	1,3	W	1,3	2,7	2
Ga	19	30	1,6	Hg	0,083	10,4	5
Ge	1,4	2	1,4	U	2,5	13,4	1,4

Редкоэлементный состав земной коры и глинистых осадков континентов

Примечание: ¹ – А. П. Виноградов [Справочник по геохимии, 1990, табл. 40]; ² – Ронов А. Б. с соавторами [Справочник по геохимическим поискам ..., 1990, табл. 13]; ³ – кларки концентраций – результат нормирования кларков глинистых осадков по кларкам земной коры.

Особенности химизма глинистых минералов осадочных пород

Хотя в осадочных породах встречаются практически все минералы изверженных и метаморфических пород, число обычных минералов осадочных пород незначительно: кварц, полевой шпат, кальцит, доломит и глинистые минералы. Некоторые другие минералы осадочного происхождения (глауконит, лимонит, бокситы и др.) распространены очень ограниченно [Мейсон, 1971].

Глинистые минералы (каолинит, монтмориллонит, мусковит, хлорит и др.) составляют группу наиболее распространенных минералов осадочных пород. Все они являются водными алюмосиликатами, обладающими слоистой структурой, наиболее устойчивой в поверхностных, гипергенных условиях. В большинстве осадков средний размер их зерен не превышает 0,005 мм, вплоть до образования коллоидов. На рис. 94 приводятся схемы структур глинистых минералов.



Рис. 94. Схематичные структуры основных глинистых минералов (по: [Мейсон, 1971])

Каолинит образован одним слоем Si₄O₁₀, соединенным с одним алюмогидроксильным слоем, т. е. его структура образована двухслойными пакетами. В каолините ни кремний, ни алюминий не замещаются другими элементами, и его химический состав близок к теоретическому.

Монтмориллонит сложен трехслойными пакетами, образованными алюмогидроксильными слоями, зажатыми между двумя слоями Si_4O_{10} . Связь между пакетами осуществляется молекулами воды, количество которых изменяется в широких пределах и параметр *c* (расстояние по оси с) меняется в пределах 9,6–21,4 Å. Монтмориллонит преобладает в составе так называемых бентонитовых глин, способных набухать в воде и быстро усыхать в безводных

условиях. В монтмориллоните возможны широкие изоморфные замещения: кремния на алюминий, алюминия на железо, магний, кальций, марганец, хром. Вследствие этого химический состав минералов группы монтмориллонита сильно варьирует, отличаясь от теоретического.

Мусковит по структуре близок к монтмориллониту, но трехслойные пакеты в нем соединяются крупными катионами калия, а не молекулами воды, как в монтмориллоните. Мусковит включен в группу глинистых минералов не случайно, и его присутствие связано с распространенным компонентом глин – иллитом.

Иллит, считавшийся самостоятельным минералом, является или просто мелкодисперсным мусковитом, или представлен «смешанными» кристаллами, в которых мусковитовые слои чередуются с монтмориллонитовыми, или, наконец, представляет механическую смесь мусковита и монтмориллонита частично с примесью тонкодисперсного кварца.

Хлорит обычно также входит в состав вещества глин. Его структура может быть выведена из структуры монтмориллонита заменой группы nH_2O , разделяющей трехслойные пакеты монтмориллонита слоем (Mg,Al)(OH), и, одновременно, заменой этим же слоем внутреннего алюмогидроксильного слоя в трехслойном пакете.

8.3.3. Классификация продуктов седиментации и их геохимические особенности

Классификация осадочных пород основана на генезисе и вещественном составе. По генезису выделяются породы обломочные (терригенные), химические (хемогенные) и органогенные (биогенные), дальнейшее подразделение каждой из групп производится по вещественному составу. Это деление несколько условно, так как многие породы имеют смешанное происхождение.

Среди осадочных пород выделяют следующие основные группы: обломочные, породы хемогенного и хемобиогенного происхождения, вулканогенно-осадочные породы:

Обломочные горные породы характеризуются преобладанием обломочных компонентов, существовавших до образования осадка и попавших в него в результате выветривания материнских пород. В этих породах одним из наиболее устойчивых к разрушению минералов является кварц. Он преимущественно накапливается в
осадках песчаного типа, что и обуславливает их обогащение оксидом кремния в виде SiO₂. В общем случае состав песчаников определяется составом слагающих их частиц. Если в песчаниках присутствуют обломки полевых шпатов, то в них наблюдаются наиболее высокие содержания Al_2O_3 и K_2O , но низкие Na₂O. Следовательно, для них характерны более высокие содержания Ba, Rb, Sr. Если присутствуют обломки пород, то песчаникам свойственна относительная обогащенность Al_2O_3 , FeO, MgO и Na₂O.

Важной разновидностью осадочных отложений являются граувакки. Граувакка (от нем. grauewacke – серая глинистая порода) – грубозернистый песок или песчаник, в том числе очень крепкий, твердый, монолитный, состоящий на 25–100 % из плохо сортированных, угловатых кластов пород различного состава, главным образом основных эффузивов и значительного колличества глинистого, хлоритового, серицитового или цеолитового цемента. Состав *граувакков* (в силу слабой дифференциации вещества при выветривании и переносе) наиболее полно отражает состав пород источника и поэтому они могут быть использованы в качестве породиндикаторов геодинамических обстановок формирования питающей провинции. Наиболее общий подход при классификации граувакк учитывает различия в содержании кварца и величины K₂O/Na₂O (табл. 22).

Таблица 22

Граувакки	Кварц, мас. %	K ₂ O/Na ₂ O	Тектоническая обстановка
Обедненные кварцем	< 15	<< 1	Островные дуги
С промежуточным содержанием кварца	15–65	< 1	Активные окраины
Обогащенные кварцем	> 65	> 1	Пассивные окраины

Классификация граувакк

Особенности изменения редкоэлементного состава граувакк в этом ряду (при увеличении кварца) состоят в уменьшении содержания Sr, V, Sc и росте содержаний Th, U, Zr, Hf, а также LREE относительно HREE, Y. В этом ряду увеличиваются отношения La/Sc, Th/Sc, La/Yb и уменьшается La/Th. По характеру спектров REE бедные кварцем граувакки обеднены всеми REE и имеют низкое La/Yb в сравнении с глинистыми сланцами, остальные близки к глинистым сланцам. С обломочными породами связаны такие ценнейшие полезные ископаемые, как россыпные месторождения алмазов, золота, платиноидов, касситерита, ильменита, циркона, рутила, монацита.

Глинистые породы занимают промежуточное положение между обломочными и хемогенными образованиями. Это тонкодисперсные породы, содержащие более 50 % частиц размером менее 0,005 мм.

Глины обладают пластичностью при насыщении водой и твердеют при обжиге. В их составе участвуют реликтовые (обломочные) минералы – кварц, полевые шпаты, слюды, а также сингенетичные минералы – глинистые минералы (группа гидрослюды (серицит, иллит, глауконит, монотермит), группа каолинита (каолинит, диккит, накрит, галлуазит), группа хлорита и группа монтмориллонита-бейделлита), карбонаты, окислы, гидроокислы, сульфиды, фосфаты, сульфаты.

Глинистые минералы также входят в состав *глинистых слан цев*. По сравнению с песчаниками в глинистых сланцах (< 1–5 мкм) уменьшается содержание SiO₂ и увеличивается Al₂O₃, FeO, MgO, K₂O, в меньшей степени CaO. Глинистые сланцы в отличие от остаточных глин, образующихся при выветривании, относительно обогащены K₂O и в меньшей степени MgO.

По микроэлементному составу в сравнении с песчаниками глинистые сланцы обладают заметно повышенным содержанием большинства редких элементов, особенно таких как Ba, Rb, Li, B, F, Cr, Ni, V, Ti, Zr, Y, REE, но их концентрации не превышают средние значения для изверженных пород.

Характерной чертой глинистых сланцев является их повышенная углеродистость, в связи с чем они приобретают черную окраску. Такие углеродистые породы от пелитовой до алевролитовой размерности зерна в литературе называют породами черносланцевой формации (либо черными сланцами). Именно к ним приурочена значительная часть месторождений с полиметаллической (Pb-Zn), благороднометалльной (Au, Ag, ЭПГ) и радиоактивной (U, Th) нагрузкой, среди которых такие уникальные объекты России, как Олимпиаднинское, Сухой Лог, Наталка и др. Ввиду значительного потенциала для экономики страны, отложения черносланцевой формации будут рассмотрены более детально (см. главу 8.3.4).

Породы хемогенного и хемобиогенного происхождения. Среди них наиболее распространены карбонатные и кремнистые породы. Хемогенные породы являются результатом выпадания осадков при химических реакциях из вод морей, озер и других водоемов. Морская вода является истинным раствором, находящимся в состоянии химического равновесия. В момент нарушения равновесия начинается выпадение осадка. Биогенные породы образуются благодаря деятельности животных и растений.

Между этими группами нет четких границ. Существуют породы смешанного происхождения – хемобиогенные, которые образуются вследствие химических реакций, протекающих при прямом или косвенном участии организмов. Нередко встречаются и биогеннообломочные породы. Наиболее близки к органогенным (биогенным) породам каустобиолиты.

По месту образования осадочные породы подразделяются на морские (прибрежные, мелководные и глубоководные), лагунные и континентальные (пресноводные, ледниковые, эоловые).

Эти породы образуются в результате химических и биохимических процессов в литосфере. Они разделяются на группы по минеральному и химическому составу: железистые породы (ферролиты), марганцевые породы (манганолиты), глиноземистые (аллиты), кремнистые (силициты), фосфатные, карбонатные, соляные (эвапориты), каустобиолиты. Все они являются ценными полезными ископаемыми. Наибольшим распространением пользуются карбонатные и кремнистые породы.

Железистые породы. К ним относятся породы, содержащие 50 % и более железистых минералов. По условиям образования выделяют континентальные, морские и океанические железистые породы. При катагенезе с повышением температур и давлений происходит последовательный переход минеральных форм в ряду: лимонит – гётит – гематит – магнетит. Согласно широко известной и наиболее вероятной гипотезе, образование осадочно-метаморфогенных месторождений железистых кварцитов в среднем протерозое имеет биогенную причину. Условия процессов выветривания горных пород земной поверхности в истории Земли осуществлялись при разных значениях окислительно-восстановительного потенциала (Eh), напрямую зависящего от присутствия в атмосфере свободного кислорода. Его появление в земной атмосфере связывается с временным интервалом 2,7–2 млрд лет назад и обязано, как показано В.И. Вернадским, растительной биосфере, которая в процессе фотосинтеза генерирует кислород за счет поглощения углекислоты. В об-

становке бескислородной атмосферы архея – раннего протерозоя высвобождавшееся в процессах выветривания железо находилось в форме его двухвалентного оксида (Fe(OH)₂), растворимого при относительно высоких значениях рН. Поэтому гидрооксид железа мог накапливаться в морских водах. Появление в атмосфере свободного кислорода означало перевод двухвалентного гидроксида железа в трехвалентный (Fe(OH)₃), практически нерастворимый при значениях рН 4–5 и поэтому выпадающий в осадок. Так, в мелководных лагунах древних морей, на воды которых влияние атмосферного кислорода было наиболее сильным, осуществлялось массовое осаждение и накопление гидроокислов железа. В процессах последующего метаморфизма обогащенные гидрооксидами железа осадки таких бассейнов трансформировались в железистые кварциты. Исчезновение процесса отложения железистых кварцитов в дальнейшей истории развития планеты связано с постепенной сменой состава атмосферы на более кислородсодержащую. Как известно, с палеопротерозойских событий кислородного обогащения атмосферы вплоть до настоящего времени, железо в зоне гипергенеза сразу переводится в трехвалентную нерастворимую форму, и поэтому концентрирования его гидрооксидов на континентах не происходит, за исключением особых случаев, подобных образованию «железных шляп» сульфидных месторождений.

Марганцевые породы. По генезису среди марганцевых пород выделяются континентальные, морские и океанические. Железомарганцевые конкреции – продукт осаждения железа и марганца на дне современного океана. Они занимают около 75 % дна в северной части Тихого океана, но значительно менее распространены в его южной части, а также Атлантическом и Индийском океанах. Железомарганцевые конкреции имеют разнообразное внутреннее строение и сложены оксидами железа (гетитом или гидрогетитом) и марганца (тодорокитом, полиморфной разновидностью MnO₂). Конкреции резко обогащены Со, Ni, Cu, Mo. Согласно распространенным взглядам, источником вещества конкреций являются вулканические подводные гидротермальные растворы и базальты, подвергающиеся выщелачиванию. Рост этих конкреций происходил со скоростью 0,001 мм за 1000 лет. Поэтому марганцевые конкреции присутствуют только в таких участках океана, где была низкая скорость осаждения вообще какого-либо материала.

Глиноземистые породы. Алюминийсодержащие осадочные породы насыщены оксидами и гидроокисдами алюминия. Значительную роль в глиноземистых породах играют примеси, среди которых основными являются оксиды железа (10–15 %), шамозит, каолинит, карбонаты кальция и магния, обломочные минералы (кварц, полевые шпаты, мусковит, рутил и др.). Главнейшими алюминийсодержащими породами являются латериты и бокситы.

Латериты – ярко окрашенные, преимущественно коричневатокрасные породы, рыхлые, водопроницаемые или плотные. Окраска пород определяется наличием в них гидроокислов железа. Основным алюминийсодержащим минералом является гидраргиллит (гиббсит). Латериты представляют собой современную кору выветривания пород, богатых алюмосиликатами, образовавшуюся в условиях жаркого переменно-влажного климата. В результате химического выветривания, в условиях кислой среды, из материнских кристаллических пород удаляются подвижные соединения. А на месте остаются и постепенно накапливаются оксиды алюминия, железа, кремния и глинистые минералы, составляющие в совокупности латерит.

Бокситы – алюминийсодержащие породы, представленные диаспором (AlO(OH)), бемитом (AlO(OH)) и гиббситом (Al(OH)₃). При дегидратации бокситовых отложений главным минералом становится диаспор. По происхождению бокситы разделяются на остаточные и переотложенные. Бокситам свойственно обогащение Al, Ga, Be, Nb, Ti.

В кремнистых породах главными породообразующими минералами являются кварц, халцедон и опал. Формирование кремнистых пород зависит, прежде всего, от геохимии кремния в морской воде. Кремний присутствует в современной морской воде в незначительных концентрациях – $3 \cdot 10^{-4}$ % (3 г/т) или у него 6-е место среди катионов, что вызвано двумя причинами. Первая причина – очень низкая растворимость его природных образований. Вторая и главная причина малого содержания кремния в воде связана с биогенным фактором – аморфный кремнезем (опал) идет на постройку скелета диатомовых водорослей, радиолярий, кремневых губок. С этим связано резкое снижение концентрации SiO₂ в морской воде в фанерозое до современных низких значений. По современным оценкам концентрация кремния в докембрийских океанах составляла около 60 г/т и выше [Siever, 1992].

Даже трава содержит заметное количество кремния, укрепляющего ее структуру. Поэтому биохимическое извлечение кремния из морской воды является главной причиной его низких содержаний. Характерно, что живые водоросли защищают свой кремневый скелет от растворения специальными покрытиями из органических соединений. Однако после их смерти на дне океана одновременно с разложением остатков радиолярий или диатомовых водорослей аморфный кремнезем начинает растворяться. Этот кремнезем, мигрирующий в стадию диагенеза, выделяется в виде цемента в сланцах или кремния на растительных остатках.

Одной из типичных особенностей кремневых осадков является малое количество в них примесей. Это объясняется тем, что небольшой ионный радиус кремния резко ограничивает возможности его замещения. Присутствие в виде изоморфных примесей в кремнеземе характерно для бериллия, германия, бора, титана, а также алюминия с компенсацией заряда калием или литием.

Фосфатные породы. К ним относятся породы, содержащие не менее 10 % P_2O_5 . Наиболее известны из них фосфориты, основной частью которых являются соли фосфорной кислоты – гидроксилапатит, фторапатит, коолофан. В качестве примесей в фосфатных породах присутствуют глинистый материал, карбонаты кальция и магния, органическое вещество, аутигенный кварц, халцедон, глауконит и пирит. Для пород, отличающихся скоплениями органического вещества, типичны месторождения урана. В отличие от железных руд основные запасы месторождений фосфоритов локализуются не в докембрийских, а в фанерозойских отложениях.

Карбонатные породы состоят из карбонатов кальция и магния при содержании карбонатного материала не менее 50 %. Основные минералы – кальцит, доломит, арагонит, сидерит. В виде примесей присутствуют глинистые минералы, обломочные частицы, сульфиды и оксиды железа и марганца. Важными породообразующими компонентами карбонатных пород являются органические остатки – фораминиферы, мшанки, кораллы, криноидеи, брахиоподы и известковые водоросли. Наиболее характерные представители группы карбонатных пород – известняки, доломиты и породы смешанного состава.

Главным компонентом карбонатных океанических осадков является CaCO₃, менее распространены MgCO₃ (в Атлантике до 37 %) и SrCO₃. Глубоководные карбонатные осадки относительно

обеднены Mg и Sr. Содержание Si, Ti, Al, К напрямую связано с присутствием глинистого терригенного материала. Fe и Mn содержатся преимущественно в виде окислов, абсорбированных карбонатами.

Карбонаты осаждаются в открытом океане на дне в экваториальных зонах и в зонах шельфа и его склонов. Причиной такого осаждения являются два обстоятельства. Первое – снижение растворимости кальцита с увеличением рН и/или увеличением температуры. Второе – хемогенное и биогенное отложение карбоната, которое обычно проходит с участием живых организмов.

Соляные породы – это осадочные образования, которые возникают благодаря испарению в условиях прогрессивного роста солености в замкнутых водоемах. При этом создаются перенасыщенные растворы, из которых начинается последовательное выпадение солей, состоящих из минералов класса хлоридов и сульфатов. Главные минералы соляных пород – гипс, ангидрит, целестин, галит, сильвин, карналлит, эпсомит, полигалит, мирабилит, глауберит, бишофит.

Общая последовательность выпадения определяется свойствами растворимости солей. Первыми выпадают наименее растворимые, последними – наиболее растворимые. Набор солей определяется составом морской воды – Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_2 . Первым выпадает карбонат кальция, затем сульфат кальция в виде гипса, из которого затем при повышенных температурах образуется ангидрит. После испарения ¹/₄ первоначального объема образуется целестин SrSO₄, после сокращения объема воды в 10 раз начинает осаждаться галит NaCl.

Солеродные бассейны часто отличаются огромными размерами. Так, Верхоленская солеродная формация охватывает территорию в 500 000 км², при мощности ≈ 120 м, Мичиганский солеродный бассейн занимает такую же площадь, при этом мощность эвапоритовых отложений составляет 1350 м.

Каустобиолиты (от греч. карото́с – горючий, β і́ос – жизнь и λ і́вос – камень) – горючие полезные ископаемые органического происхождения, представляющие собой продукты преобразования остатков растительных, реже животных, организмов под воздействием геологических факторов. По генетическим признакам и физическим свойствам выделяют каустобиолиты угольного и нефтяного рядов.

258

Каустобиолиты угольного ряда включают торф, бурый уголь, каменный уголь, антрацит и горючие сланцы

Каменные угли, как известно, образовались из остатков наземных растений. Главными компонентами растений являются целлюлоза ($C_6H_{10}O_5$) и лигнин (~ $C_{12}H_{18}O_9$). Хотя их химический состав сходен, лигнин, в отличие от целлюлозы, относится к ароматическим соединениям, содержащим циклические углеродные группы, подобные бензольному кольцу (C_6H_6). Поэтому считается, что именно лигнин представлял исходный продукт при образовании каменных углей, поскольку продукты разложения углей состоят в основном из ароматических соединений. Кроме того, лигнин устойчив к воздействию микроорганизмов, а целлюлоза легко разлагается.

На первом этапе из растительного вещества образуется *торф*, являющийся логичным предшественником каменных углей. Но в отличие от состава исходных растительных остатков, торф обогащен *азотом*. Поэтому до образования углей, которые также обогащены азотом, предполагается этап переработки торфа *азотными бактериями*.

Химизм последовательного превращения древесины в торф и каменный уголь иллюстрируется данными табл. 23.

Таблица 23

Каустобиолиты	С	Н	Ν	0
Древесина	49,65	6,23	0,92	43,20
Торф	55,44	6,28	1,72	36,56
Лигнит	72,95	9,24	1,31	20,50
Битуминозный уголь	84,24	5,55	1,52	8,69
Антрацит	93,50	2,81	0,97	2,72

Средний химический состав древесины и каустобиолитов, мас. % [Мейсон, 1971]

В таблице приведены три класса каменных углей (лигнит, битуминозный уголь, антрацит), различающиеся степенью их метаморфизма и, соответственно, содержания углерода. Главными показателями метаморфического изменения торфа и углей являются температура и давление, возрастающие с глубиной.

Согласно имеющимся данным, превращение торфа в битуминозный уголь осуществляется на глубине 2,5 км, а превращение в наиболее обогащенный углеродом антрацит происходит на глубине ~ 6 км, т. е. в температурном интервале ~ 75–200 °С исходя из среднего геотермического градиента.

Химизм этого процесса сводится к интенсивному уменьшению количества кислорода и, в меньшей степени, водорода, т. е. образование угля – сугубо восстановительный процесс: в целлюлозе и древесине отношение (вес. %) Н:О составляет 1:8 и 1:7 соответственно, в антраците – 1:1. Кислород в этом процессе удаляется в виде воды и углекислоты, водород частично в виде метана (CH₄). Изменение соотношения углерода и водорода в ряду торф-антрацит показано на рис. 95.



Рис. 95. Изменение соотношения углерода и водорода в ряду торф – антрацит [Мейсон, 1971]

Максимальные изменения и полная ароматизация углистого вещества достигаются в графите, состоящем только из углерода.

Каменные угли характеризутся повышенными концентрациями широкого круга редких элементов. Классическим примером является установление В. М. Гольшмидтом высоких концентраций *Ge* в золе углей, которая используется в качестве сырья на этот металл. Проведенное Гольдшмидтом систематическое исследование зол каменных углей показало их резкую обогащенность целым рядом редких элементов (в скобках – кларки концентрации в золе по отношению к среднему содержанию в земной коре): Ge (330), As (250), U (150), Bi (100), B (60), Mo (30), Cd (25), Ag (20), Be (16), Co (12), Ni (9), Pb (8) и т. д. Полученные Гольдшмидтом данные показывают, что это обогащение не связано с минеральным веществом, отлагавшимся вместе с органическим, поскольку концентрации редких элементов максимальны в углях с низкой зольностью и минимальны с высокой. Поэтому обогащение углей редкими элементами может быть связано с накоплением их в растениях либо сорбцией редких элементов углистым веществом из грунтовых вод. Второй путь обогащения В. М. Гольдшмидт считал более вероятным.

Каустобиолиты нефтяного ряда представлены природным горючим газом, газогидратами, газоконденсатами, нефтью, природными битумами. Все эти образования, генетически связанные с нефтями, Н. Б. Вассоевич предложил называть нафтидами.

Нефть, без преувеличения, является на сегодняшний день самым ценным полезным ископаемым. Нефти – это природные горючие гидрофобные бесцветные, коричневые, реже зеленоватые, прозрачные и непрозрачные жидкости с плотностью 0,75–1,10 г/см³ (в США плотность в 1 г/см³ принята за границу между нефтью и природным битумом) смеси и сложные растворы углеводородных, сернистых, азотных, кислородных, металлоорганических соединений, порфиринов и других смолистых, асфальтеновых веществ.

Господствующей является теория биогенного происхождения нефти, находящая, в частности, подтверждение в обогащенности нефти легким углеродом ¹²С. Тем не менее гипотеза ее абиогенного происхождения также популярна.

Нефть содержит 83–87 % С, 11–14 Н, до 5 % S, кроме того, N и O; зольность составляет 0,001–0,05 %.

Состав химических соединений нефти очень сложен. Они подразделяются на три группы углеводородов: *парафины* (C_nH_{n+2}), *циклопарафины* или *нафтены* (C_nH_{2n2}) и *ароматические углеводороды* (C_nH_{2n}). Соотношение их в разных нефтях различно, и по этому признаку различают нефти парафиновые, нафтеновые и ароматические. При низких температурах из углеводородов наиболее устойчивы парафины, нафтены по устойчивости мало отличаются от парафинов, а ароматические углеводороды наименее устойчивы. Часть нефтяных соединений начинает разлагаться при температуре около 200 °C, чем фиксируется вероятный верхний температурный предел образования нефти.

Согласно доминирующим взглядам, исходным веществом для образования нефти является обильный планктон, причем обогащенный белком, после отмирания накапливающийся в качестве морских осадков. Совершенно необходимы также восстановительные условия, поскольку в окислительной обстановке отмершее органическое вещество превращается в углекислый газ и воду. Восстановительные условия характерны для стоячих придонных вод замкнутых бассейнов или лагун, где органическое вещество подвергается действию анаэробных бактерий. В результате процессов гниения в таких условиях образуется черный ил, называемый *сапропелем*. Считается, что сапропель является непосредственным материнским веществом для образования нефти, как торф для угля. Превращение сапропеля в нефть осуществляется сочетанием биохимических и неорганических процессов, результаты которых сводятся к очень упрощенному схематическому уравнению:

$$(CH_2O)_n \rightarrow xCO_2 + yCH_2,$$

согласно которому часть органики полностью окисляется до CO₂, а другая часть полностью восстанавливается до нефтяных углеводородов.

Согласно А. И. Тугаринову [1973] и изучению Парижского нефтеносного бассейна установлено, что нефтеобразование происходило в интервале глубин 1,5–2,5 км и в интервале температур ~ 80–150 °C.

Нефть концентрирует редкие элементы избирательно. Наиболее интенсивно в нефти накапливается ванадий: в золе некоторых нефтей концентрация V_2O_5 достигает 70 %. Также в нефтях концентрируются S, Mo, Ni, Pb, Fe. В составе нефтей часто встречаются так называемые хемофоссилии – молекулы, унаследованные от первичного органического вещества. К ним принадлежат н-алканы (нечетные алканы типа $C_{23}H_{48}$ и $C_{26}H_{52}$), изопреноиды (фитан, C_{20} , пристан C_{19}), стераны и тритерпаны. Последние являются производными стероидов, которые биохимики называют молекулами жизни. Битумы представляют собой продукты преобразования нефтей. Преобразования могут быть гипергенными (продукты выветривания) и термально-метаморфическими.

Вулканогенно-осадочные породы. В результате вулканических извержений вулканический пепел и вулканический песок разносятся на большие расстояния и становятся компонентами осадочных пород. Пепел представляет собой обломки менее 2 мм. В составе пеплов преобладают обломки вулканического стекла (*витрокласты*), обломки кристаллов (*кристаллокласты*), обломки эффузивных пород (*литокласты*). Вулканогенно-осадочные породы классифицируются по соотношению вулканогенного и собственноосадочного материала:

• *туфы* содержат более 90 % вулканогенного (пирокластического) материала;

• туффиты содержат 90–50 % вулканогенного материала;

• туфогенные или туфоосадочные породы (туфобрекчии, туфопесчаники, туфоалевролиты) содержат 50–10 % вулканогенного материала.

8.3.4. Углеродистая черносланцевая формация

По определению Я. Э. Юдовича и М. П. Кетрис [1988]: «черные сланцы – это водно-осадочные горные породы, обычно темные, пелитоморфные и сланцеватые, обогащенные сингенетичным органическим веществом преимущественно аквагенного и отчасти терригенного типов». По содержанию C_{opr} (%) различаются три группы черных сланцев:

- 1) низкоуглеродистые 1–3;
- 2) углеродистые 3–10;
- 3) высокоуглеродистые ≥ 10 .

Однако известно, что в ходе литогенеза содержание C_{opr} в породе снижается. Точные оценки потерь C_{opr} в катагенезе даны геологами-нефтяниками [Юдович, Кетрис 1988]. Известно, что в процессе катагенеза органическое вещество теряет подвижные компоненты (H₂O, CO₂, CH₄, H₂S и др.). Поскольку только часть из них содержит углерод и соотношения между ними в процессе катагенеза меняются, то чистые потери C_{opr} не являются линейной функцией от потерь органического вещества. Терригенное органическое вещество теряет углерод в основном в виде CO₂ и CH₄, аквагенное же дополнительно в виде жидких битумоидов и тяжелых углеводородных газов, ввиду чего оно в итоге теряет значительно большую часть своей массы, чем терригенное (каустобиолиты угольного ряда). Как видно из табл. 24, на пути от торфяной стадии преобразований к графитовой органическое вещество теряет около 73 % своей массы, из них более 40 % приходится на углерод.

Таблица 24

Стадия (индекс)	Остаток = органическое вещество / То	Содержание Сорг в органическом веществе, %	
Торфяная (То)	1,00	60	
Буро-угольная (Б)	0,71	67	
Длинно-пламенная	0,58	75	
Жирная (Ж)	0,39	81	
Полуантрацитовая (Па)	0,30	91	
Графитовая(Гр)	0,27	100	

Приближенные коэффициенты для пересчетов содержаний С_{орг} сапропелевого органического вещества ОВ в отложениях разной степени катагенеза – метаморфизма [Юдович, Кетрис, 1988]

В ряде работ специалистов геологов эмпирически установленное содержание C_{opr} , с которого оно способно оказывать влияние на поведение органофильных элементов (прежде всего Mo, V, U), примерно равняется 0,7 % [Немеров, 1989а]. Специфической особенностью черных сланцев является дисперсное состояние углеродистого вещества, образующего с первично глинистым, глинистокарбонатным или кремнистым материалом тонкоагрегатную смесь. Углеродистое вещество имеет сапропелевый состав, свидетельствующий о его морском биогенном происхождении. Черные сланцы могут быть в разной степени преобразованы постседиментационными процессами, в зависимости от чего углеродистое вещество превращается в антраксолит или графит.

При определении понятия «углеродистая (черносланцевая) формация» на первый план выходит признак, который в других случаях может считаться второстепенным – это количество углеродистого вещества (органического вещества или C_{opr}) в слагающих ее осадочных либо вулканогенно-осадочных породах. По этому признаку выделяются высокоуглеродистые, углеродистые и углеродсодержащие формации. Первые содержат в своем составе до 10–30 % глинистых сланцев от общего объема формации, в которых C_{opr} превышает 10 мас. % (до 50 % и более). Вторые имеют в разрезе 30–40 % глинистых сланцев с содержанием C_{opr} от 3 до 10 мас. %. Третьи характеризуются наличием более 40 % (до 60 %) прослоев черных сланцев, при этом содержание C_{opr} колеблется в пределах 0,5–3 %. В высокоуглеродистых формациях черносланцевые пачки

отличаются малой мощностью 0,5–15 м, тогда как в составе углеродсодержащих формаций, при низких содержаниях С_{орг}, мощности черносланцевых пачек нередко достигают первых сотен метров. Отмеченные особенности в полной мере обусловлены сочетанием геодинамических и палеогеографических факторов, влиявших на обстановки осадконакопления в палеобассейне.

Геохимические особенности черных сланцев

Обогащенные сапропелевым органическим веществом отложения часто характеризуются повышенными, по сравнению с другими типами осадочных пород, концентрациями целого ряда элементов. Известно, что одни элементы осадочных пород в основном связаны с обломочной и глинистой фракциями, другие – с карбонатной и определенная группа так называемых органофильных элементов – с органическим веществом. Последняя группа элементов наиболее интересна, поскольку именно эта группа определяет геохимические особенности черных сланцев и их металлогенический потенциал.

В углеродистых сланцах в группу элементов, ассоциирующих с органическим веществом, входят главным образом Мо, V, U, Cu, Ni, Co, Zn, Ag, Au, As, S, P. Конечно, не во всех отложениях, богатых сапропелевым органическим веществом, содержится весь набор этих элементов, в различных отложениях имеется своя специфика, однако обогащенность их Мо, U, V, Ni, Cu, Zn почти повсеместна. По сильно осредненным субкларковым данным, полученным для черных сланцев различного возраста США, Канады и России [Multi-Element Reference ..., 2004; и др.], концентрация Мо в них превышает свойственную для глинистых пород в целом примерно в 4-13 раз, V в 1,2-4 раза, Cu в 2-5 раз, Zn в 3-4 раза, Ni в 2 раза, Ag в 1,1–14 раз. Всегда повышенной в несколько раз, а то и в несколько десятков раз (до 100-250 раз), является концентрация U. Концентрация Р₂О₅ превышает кларковую в 2–10 раз, а иногда и значительно больше, вплоть до образования самостоятельных прослоев, конкреций и пластов фосфоритов. Всегда значительно повышенной (в 5-8 раз) бывает концентрация серы. Сера входит в состав сульфидов, находится в элементарном состоянии и частично входит в состав молекулярной структуры сапропелевого органического вещества (до 4-8 % от его массы). По своей обогащенности и специфическому набору элементов углеродистые осадки существенно отличаются от всех других типов как осадочных, так и

магматических пород. Содержащиеся в повышенных концентрациях элементы часто рассеяны в органо-минеральной массе породы, находясь, по-видимому, в основном в виде металло-органических соединений и не образуя самостоятельных минеральных фаз.

Условия формирования углеродистых осадков в морских бассейнах

Обогащенные сапропелевым органическим веществом металлоносные осадки знаменуют собой возникновение специфических условий в бассейнах седиментации. Наиболее распространенной является точка зрения об эпизодическом образовании такого типа отложений в слабо вентилирующихся зонах бассейнов, характеризующихся плотностной стратификацией вод (галоклин, термоклин и т. д), со значительной биопродукцией планктона, поступление которого на дно обусловливает возникновение застойных бескислородных восстановительных условий, предохраняющих органическое вещество от окислительного разрушения.

Следовательно, накопление углеродистых осадков в морских бассейнах определяется факторами двух основных типов: вопервых, это факторы, которые влияют на биопродуктивность морских вод и контролируют эти процессы, во-вторых, факторы, создающие благоприятные обстановки для фоссилизации (сохранности) органического вещества.

Повышенная биопродуктивность наиболее часто обусловлена устойчивым и интенсивным подъемом глубинных вод или апвеллингом. Апвеллинг (подъём) – это процесс, при котором глубинные воды океана поднимаются к поверхности. Наиболее часто наблюдается у западных границ материков, где перемещает более холодные, богатые биогенными элементами воды с глубин океана к поверхности, замещая более тёплые, бедные биогенными элементами поверхностные воды. Апвеллинг обеспечивает поступление в фотический слой необходимых для развития жизни веществ, а именно: кремния, фосфора, нитратов и углекислого газа, которыми обогащена глубинная водная масса океана. Апвеллинги поднимаются по материковому склону и заходят на шельф, где и происходит массовое развитие фитопланктона в приповерхностной толще вод. В полуизолированных бассейнах, где затруднен водообмен с открытым морем, максимальная биопродукивность тяготеет к слабосоленым, богатым кислородом поверхностным водам, поставляемым реками.

Плотностная стратификация водных толщ возможна за счет проникновения соленых морских вод в изолированный пресноводный бассейн либо интенсивного поступления в морской бассейн пресных вод в виде речного стока и интенсивных атмосферных осадков, создающих слой низкосоленых поверхностных вод, а также в более открытых бассейнах со слабой циркуляцией за счет перемещения в котловины глубокого шельфа плотных соленых морских вод, образовавшихся благодаря испарению на окружающих прибрежных мелководьях. Все это создает устойчивую стратификацию и бескислородные условия.

Условия формирования геохимической специализации черных сланцев

Названные выше обстановки являются необходимыми для накопления богатых органическим веществом сапропелевых илов (впоследствии черных сланцев). Относительно же образования их специфической металлоносности существует несколько точек зрения.

По одной из схем [Goldschmidt, 1954] растворенные в морской воде элементы восстанавливаются и выпадают в осадок в присутствии сероводорода (при активном участии сульфатредуцирующих бактерий).

Другая точка зрения – накопление металлов путем их сорбции органическим веществом [Холодов, 1973]. Возможность фиксации металлов сорбционным путем подтверждается и экспериментальными данными [Swanson, 1961; Батурин, 1975]. Такой механизм накопления, по мнению Г. Н. Батурина, подтверждается зависимостью концентраций металлов от продолжительности соприкосновения твердой и жидкой фаз, т. е. чем медленнее осадконакопление, тем в большей мере органическое вещество обогащается металлами.

Имеет смысл более подробно остановиться на экспериментальных исследованиях [Немеров, 1989] по изучению поведения минерального вещества в геологических процессах, направленых на выявление факторов, контролирующих возникновение микро- и нанодисперсного состояния вещества. Эксперименты проводились на основе моделирования биогенеза комплексных ультрадисперсных форм благородных металлов. В качестве модельных биополимеров были использованы самые представительные на Земле первичные биополимеры – полисахариды, а также вторичные биогеополимеры – гуминовые вещества. Наиболее естественной геохимической реакционной и транспортной средой была выбрана вода, а также распространенный на первичной и последующих стадиях накопления осадков температурный диапазон – от комнатной 20 °C до температуры кипения воды при обычном давлении 100 °C. Оказалось, что уже при простом смешивании в водном растворе указанных биополимеров и солей благородных металлов при комнатной температуре развиваются редокс-процессы между потенциально восстанавливающими биополимерными матрицами и окисляющими ионами благородных металлов. Проведенные рентгенодифракционные и электронно-микроскопические исследования выделенных из реакционных сред модельных композитов благородных металлов подтверждают вывод об образовании в исследуемых редокс-взаимодействиях наночастиц благородных металлов (рис. 96).



Рис. 96. Наночастицы золота в исследуемых биополимерах

Таким образом, в результате лабораторного моделирования генезиса наночастиц благородных металлов (золота, палладия, родия и серебра), инкапсулированных в матрицы биогенных полимеров (полисахаридов и гуминовых веществ), установлена возможность самопроизвольного окислительно-восстановительного образования наночастиц благородных металлов при простом контакте в воде биополимеров и растворимых форм металлов. Соответственно, кластерные частички металла реально могли образоваться и существовать в виде подвижных нанокомпозитов органических соединений в составе морских осадков.

Кроме того, в последнее время все большее признание приобретает точка зрения С. Г. Неручева [1982] о биохимическом механизме накопления металлов в ОВ, согласно которой накопление органофильных элементов (U, Mo, V), а также Ni, Cu, Ag, Au (не исключение, по-видимому, составляют и ЭПГ) осуществляется главным образом живым планктоном. При этом металлы накапливаются интенсивней по мере роста их концентраций в морской воде.

Как это видно из приведенных вариантов накопления металлов в органическом веществе осадков, независимо от возможных механизмов, важным необходимым условием для накопления надкларковых концентраций должны быть повышенные содержания растворенных металлов в морской воде. В этой связи возникает вопрос о дополнительных источниках металлов на этапах накопления металлоносных черных илов в морских бассейнах.

В настоящее время существует несколько точек зрения, относительно путей поступления материала в морской бассейн, в соответствии с которыми, во-первых, основная масса растворенных металлов поступает в морской бассейн за счет разрушения и выветривания горных пород суши, транспортируясь речным стоком [Холодов, 1973, 1984], во-вторых, привнос металла по глубинным мантийным зонам внутриконтинентального и окраинноконтинентального рифтогенеза, а также океанического и задугового спрединга [Гурвич, 1998; Гидротермальный рудогенез ..., 2006]. Важнейшим транспортером вод, обогащенных растворенными металлами, являются морские течения, из которых в качестве наиболее продуктивных известны апвеллинги [Конюхов, 1985].

Реконструкции условий осадконакопления

Многообразие условий формирования металлоносных углеродистых отложений контролируется двумя главными факторами – геодинамическим режимом и палеогеографическими (в том числе и палеоклиматическими) обстановками. Эти два фактора в совокупности играют решающую роль в создании специфических фациальных обстановок, в которых отлагаются сапропелевые илы. Эти же факторы обуславливают наличие источников вещества, определяющих металлогенический потенциал седиментационных отложений на этапе седиментогенеза.

Для реконструкции условий осадконакопления в работах различных авторов применяются различные литологические и геохимические диаграммы.

Одним из таких геохимических показателей являются индексы, введенные Юдовичем и Кетрис [2000]. Например, индекс глиноземистости $AI = (Al_2O_3 + TiO_2 + Fe_2O_3 + FeO + MnO)/SiO_2$ служит в качестве индикатора химической зрелости отложений, поскольку в процессе выветривания содержания кремнезема и калия уменьшаются, а алюминия увеличивается. Если, к примеру, отложения имеют AI больше 0,55, это, вероятно, указывает на гидролизное (гидратационное?) происхождение. Титановый индекс $TI = TiO_2/Al_2O_3$ помогает в разделении песчаных и глинистых фракций, поскольку он выше в песчанике (обычно в пределах 0,055–0,075), чем при более тонкозернистой литологии (0,03–0,06). Это является результатом частичного разделения титаноносных акцессориев и более лёгкого глинистого вещества в процессе осадконакопления в соответствии с так называемым правилом Мигдисова [Yudovich and Ketris, 2000]. Корреляция между высоким TI и повышенным содержаниями оксидов Mg и Fe обычно предполагает, что потенциальный источник состоял из основных пород или туфов.

Вторым вариантом определения условий осадконакопления является литолого-химический метод, основанный на признаках, показывающих, с одной стороны, степень гипергенной проработки субстрата (степень зрелости) в области сноса, а с другой – степень седиментационной сортировки материала в процессе формирования осадка в бассейне. При определении уровня химической зрелости пород области сноса и дифференциации вещества в бассейне седиментации применялись параметры $Z = (Al_2O_3/Na_2O + K_2O + CaO + CaO)$ + MgO) - показатель зрелости материала пород областей сноса, который отражает отделение легкоподвижных щелочных и щелочноземельных элементов от глинозема в процессе химического выветривания, и D = $(Al_2O_3 + K_2O + MgO/SiO_2 + Na_2O)$, являющийся показателем дифференцированности вещества, свидетельствующей о степени механической сепарации частиц. Эти показатели линейно и положительно зависимы друг с другом, если процессы выветривания на континенте и процессы осадконакопления синхронны. Объясняется это тем, что наиболее полная дифференциация вещества осадка в бассейне и на путях миграции может произойти только в случае достаточно высокой химической зрелости материала. Предлагаемые петрохимические данные [Немеров, 1989] по отложениям пурпольской свиты, отобранным в пределах Тонодского поднятия Байкало-Патомского региона, показывают низкую суммарную щелочность и щелочноземельность, аномально высокую глиноземистость сланцев, что подтверждает устоявшееся мнение о том, что они являются продуктами глубокого химического выветривания материнских пород (рис. 97).





1-5 – поля отложений различных геодинамических обстановок: 1 – переотложенная кора глубокого химического выветривания; 2 – отложения рифтогенной обстановки;
3 – глинистые сланцы, сформированные в спокойной геодинамической обстановке в условиях дистального шельфа; 4 – глинистые сланцы сформированные в условиях геодинамической активизации региона; 5 – молассовые отложения

Соответственно, можно сделать вывод о том, что изучаемые отложения сложены продуктами перемыва и переотложения мощной и длительно развивающейся коры выветривания и соответствуют «формации коры выветривания». Еще одной эталонной областью при реконструкции условий осадконакопления является область молассовых отложений (по данным [Немеров, 1989]). Это наименее зрелые и слабодифференцированные отложения. Следует ожидать, что все осадки по мере усиления степени химической зрелости и осадочной дифференциации будут стремиться по своим петрохимическим характеристикам от поля молассовых отложений к полю субплатформенных отложений коры выветривания.

Приобретение химической специализации отложений, независимо от типа (сидерофильная, халькофильная, литофильная и др.)

происходит еще на стадии седиментации в результате синхронного осадконакоплению привноса дополнительного вещества, как это было описано ранее. Для подтверждения поступления ювинильного вещества в бассейн осадконакопления, Н. М. Страхов [1976] предиспользовать железо-марганцевый (Мжложил модуль $M = Fe_2O_3 \times FeO \times MnO / TiO_2$). По его мнению, если значение данного модуля превышает 25, то такой привнос осуществлялся. Данный порог был установлен им при изучении океанических осадков в районах, удаленных от береговой линии, в условиях дефицита терригенного материала. В условиях эпиконтинентального моря с компенсированным осадконакоплением вблизи от источников терригенного материала происходит мощное разбавление ювенильного вещества. Применяя модуль Мж-м, следует регистрировать эксгаллятивный привнос при более низких значениях, учитывая тренды фоновых значений модуля в конкретном регионе. Кроме железа и марганца, дополнительными индикаторными элементами, положительно коррелирующими с признаками основного магматизма, являются Zn, Pb, Co. Ввиду чего, наряду с железо-марганцевым модулем Страхова, было предложено использование мультипликативного эксгалятивного модуля (($M = Mn \times Zn \times Pb / Ti$)), где в числителе произведение содержаний (г/т) Mn, Zn, Pb, т. е. элементов, наиболее характерных для гидротермальных растворов, а в знаменателе Ti (г/т) – элемент, менее подвижный и не типичный для эксгалятивных процессов. Произведение элементов в числителе использовано с целью преодоления мощного разбавляющего действия терригенного осадконакопления. На рис. 98 изображено распределение как железо-марганцевого, так и эксгалятивного модулей на примере сланцев балаганахского горизонта Байкало-Патомского региона, по нескольким разрезам пересекающим регион с юга на север. Как видно, наблюдается корреляция спектров с максимальными значениями в южной части (разрез 5), дающими право говорить о близости данного разреза к центру поступления ювенильного вещества в бассейн осадконакопления. Что касается разрезов 1 и 2 (1 – эффузивы медвежевской свиты, 2 – метапеллиты медвежевской свиты), то видно, что эти показатели резко расходятся, и между применяемыми модулями возникает отрицательная корреляция, что говорит прежде всего о том, что осадочные породы вряд ли формировались за счет размыва и переотложения медвежевских эффузивов.



Рис. 98. Распределение железо-марганцевого (Мж-м = Fe₂O₃ × FeO × Mn / TiO₂) и эксгалятивного (Мэ =Mn×Zn×Pb / Ti) модулей в сланцах балаганахского горизонта Байкало-Патомского региона. 1–5 номера разрезов с севера на юг. Серое поле соответствует

Бодайбинской зоне

Кроме продемонстрированных способов реконструкции условий накопления осадков, специалисты геологи-геохимики используют ряд аддитивных и мультипликативных модулей. Зачастую полезным является определение коэффициента сидеро-литофильности Кл / Кс = (Mn + Ti + Cr + Co) / (Ba + Zr + Th) и коэффициента органо-кластофильности Корг / Ккл = (U+V+Mo+C) / (Ti+Ba+Zr+Th). Изменение в пространстве представленных коэффициентов также дает массу полезной информации.

Наиболее значительно в области геохимии осадочных отложений и конкретно черных сланцев продвинулись Юдович и Кетрис, на чьи работы опирается подавляющее количество специалистов геологов.

ГЛАВА 9. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ЧЕЛОВЕЧЕСТВА

9.1. Техногенез и ноосфера

Геохимическую деятельность человечества А. Е. Ферсман в 1922 г. предложил именовать техногенезом. Ученый анализировал эти процессы с общих методологических позиций геохимии и выяснял, как зависит использование химических элементов человеком от их положения в периодической системе, размеров атомов и ионов, кларков. Та часть нашей планеты, которая охвачена техногенезом, представляет собой особую сложную систему – ноосферу. Термин введен в науку в 1927 г. французским ученым и философом Е. Леруа, который развивал учение о ноосфере совместно с геологом и палеонтологом Тейяр де Шарденом. Теоретической основой данной концепции послужили лекции В. И. Вернадского о биосфере в Сорбонне в 1922-1923 гг. Он создал учение о ноосфере как оболочке Земли, которая является результатом развития биосферы. В 1944 г. В. И. Вернадский писал: «Ноосфера есть новое геохимическое явление на нашей планете. В ней впервые человек становится крупнейшей геологической силой. Он может и должен перестраивать своим трудом и мыслью область своей жизни, перестраивать коренным образом по сравнению с тем, что было раньше. Перед нами открываются все более и более широкие творческие возможности».

Геохимическая роль человека при влиянии его на окружающую среду намного слабее, чем влияние других организмов, поскольку биомасса населения земного шара не идет ни в какое сравнение с биомассой ландшафтов. По ориентировочным подсчетам масса человечества составляет $n \cdot 10^8$ т, т. е. эквивалентна биомассе тайги на площади 6000 км².

Ноосфере свойственны техногенная, механическая, физикохимическая и биогенная миграции. Главную роль играет техногенная миграция, которая определяет воздействие элементов на природную среду (рис. 99).



Рис. 99. Классификация антропогенных воздействий [Глазовская, 1988]

Процессы техногенной миграции в ноосфере отчетливо разделяются на две большие группы:

1) унаследованные от биосферы, хотя и претерпевшие изменение;

2) чуждые биосфере, никогда в ней не существовавшие.

К первой группе относятся биологический круговорот атомов, круговорот воды, рассеяние элементов при отработке месторождений полезных ископаемых, распыление вещества и многие другие процессы. При их изучении используются подходы, разработанные для анализа природных процессов. Техногенная миграция второго типа находится в противоречии с природными условиями. Так, например, характерное для ноосферы металлическое состояние Fe, Ni, Cr, V и многих других элементов не соответствует физикохимическим условиям земной коры и для оценки их поведения в техногенных процессах необходима новая методология исследования.

9.2. Технофильность элементов, техногенные геохимические аномалии

Термин «технофильность» введен А. И. Перельманом [2016]. Технофильность Т равна отношению ежегодной добычи элемента D к его кларку в земной коре К. В качестве примера удобно рассмотреть химически родственные элементы – Fe, Mn и Cu, Ag. Они добываются в разных количествах, имеют различные кларки. Расчеты технофильностей дают следующие величины: для $Fe = 6,6 \cdot 10^7$, $Mn = 6 \cdot 10^7$, $Cu = 1, 1 \cdot 10^9$, $Ag = 1, 1 \cdot 10^9$. Следовательно, в единицах кларков человечество извлекает из недр Fe и Mn, а также Cu и Ag c равной интенсивностью, т. е. пропорционально распространенности этих металлов в земной коре. Технофильность элементов можно рассчитывать для отдельной страны, группы стран, всего мира. Технофильность включает не только использование свободного элемента, но и его соединений, однако расчет ведется на элемент. Самым технофильным элементом является углерод (технофильность $C = 1, 1, 10^{11}$), который в составе углей и нефти в основном используется как источник энергии.

Техногенные геохимические аномалии – отклонения в объектах окружающей среды содержаний элементов от кларковых, обусловленные деятельностью человека. Размеры техногенных аномалий колеблются в очень широких пределах. Аномалии, охватывающие весь земной шар или большую его часть, могут быть названы глобальными. Их примером служит повышенное содержание СО₂ в атмосфере в результате сжигания угля и нефти или накопление ⁹⁰Sr после ядерных взрывов. Региональные аномалии распространяются на части материков, отдельные страны, зоны, области, провинции. Они возникают в результате применения минеральных удобрений и ядохимикатов. Локальные аномалии связаны с конкретным эпицентром (рудником или заводом), их радиус не превышает десятков километров. К локальным аномалиям относятся, например, повышенные содержания металлов в почвах и водах вокруг некоторых металлургических комбинатов. Пространство, занимаемое локальной аномалией, следует называть техногенным ореолом рассеяния.

По отношению к окружающей среде техногенные аномалии делятся на три типа:

1. Полезные аномалии, улучшающие окружающую среду, делающие ее более пригодной для жизни человека. Их примером служит повышенное содержание кальция в районах известкования

кислых почв. На создание полезных аномалий направлено йодирование поваренной соли в районах развития эндемического зоба, фторирование питьевой воды в городах с широким распространением кариеса, применение молибденовых, борных, цинковых и других микроудобрений, кобальтовой и прочей подкормки домашних животных.

2. Нейтральные техногенные аномалии, не оказывающие влияния на здоровье. Так, концентрация железа и алюминия в городах не служит химической причиной, влияющей на здоровье человека, растений или животных.

3. Вредные техногенные аномалии привлекают большое внимание в связи с химическим загрязнением окружающей среды. Этому виду загрязнения подвержены все среды обитания (водная, наземно-воздушная, почва) и сами живые организмы. В природную среду все в больших количествах попадают газообразные, жидкие и твердые отходы промышленного, сельскохозяйственного и бытового происхождения, ухудшая условия существования растений, животных и человека.

Классификация вредных веществ. Все вредные вещества по степени их воздействия на организм человека разделены на четыре класса опасности. В основу классификации положены показатели, характеризующие степень опасности веществ в зависимости от их токсичности, кумулятивности, способности вызывать отдаленные побочные явления.

I класс – чрезвычайно опасные вещества (ртуть, бериллий, фосфор; бенз(а)пирен, тетраэтилсвинец, диэтилртуть, пентахлорбифенил).

II класс – высокоопасные вещества (кадмий, мышьяк, свинец, барий, бром, алюминий, бор, цианиды, роданиды, нитриты; дифенил (фенилбензол), алкиланилин, ампициллин, бензилпенициллин, винилхлорид, формальдегид, анилин, циклогексан, пиридин, бензол, метанол).

Ш класс – опасные вещества (хром, ванадий, железо, медь, цинк, сульфиды, аммиак, нитраты; дифениламин, белково-витаминный концентрат (БВК), бензин, стирол, бутилен, этилен, ацетон).

IV класс – умеренно-опасные вещества (фосфат кальция, хлориды, сульфаты, метилмеркаптан, фенол, гексахлорэтан, керосин, нафталин, толуол, олефинсульфонаты, карбоновые кислоты, алкилсульфонаты, нефть).

9.3. Свинец, ртуть, кадмий, цинк, медь: воздействие на живые организмы и источники поступления в окружающую среду

Подробное описание воздействий свинца, ртути, кадмия, цинка и меди на живые организмы дано Л. Ф. Голдовской [2008]. Ниже показаны лишь некоторые характеристики этих элементов.

Свинец относится к числу металлов, наиболее распространенных в окружающей среде и опасных для живых организмов. Содержание свинца в земной коре составляет $1,5 \cdot 10^{-3}$ %. В природе свинец встречается в основном в виде галенита PbS. Из сульфидных пород под воздействием атмосферных процессов он может попадать в окружающую среду. Однако антропогенное поступление свинца в атмосферы свинцом служат продукты сжигания твердых отходов, угля и нефти, тетраэтилсвинец, используемый в моторном топливе в качестве антидетонационной добавки, добыча свинцовых руд и выплавка из них свинца.

Ртуть оказывает крайне негативное воздействие на здоровье человека и животных вплоть до летального исхода при передозировке. Так, например, в Японии (1953 г.) была открыта «болезнь Минамата», по названию залива Минамата. Люди, живущие здесь, умирали от отравления ртутью. Они употребляли в пищу морскую рыбу и моллюски, содержащие ртуть. Последняя попала в залив со сточными водами предприятия, расположенного на берегу залива.

Ртуть мало распространена в земной коре (~1·10⁻⁵%). Она встречается главным образом в сульфидных осадках в виде киновари HgS. Природными источниками загрязнения окружающей среды ртутью являются горные породы, подверженные выветриванию и вулканическая деятельность. Например, при извержении Гавайских вулканов бывают периоды, когда концентрация парообразной и металлической (в форме частиц диаметром менее 0,3 мкм) ртути в атмосфере превышает 20 мкг/м³ воздуха.

К антропогенным источникам ртути относятся электрохимическое производство хлора и щелочи, приборы и вещества, содержащие ртуть (люминесцентные лампы дневного света, термометры, краски), производство пестицидов, целлюлозно-бумажное производство, электронная промышленность, фармацевтические препараты, некоторые полимерные материалы. Ртуть выделяется в атмосферу при сжигании угля и нефти. Среднее содержание ртути в угле составляет 10^{-6} %, в нефти и нефтепродуктах – $2 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ %.

Кадмий представляет серьезную опасность для человека и животных. Он, так же как свинец и ртуть, встречается в основном в сульфидах. По своим свойствам Cd очень сходен с цинком, является его постоянным спутником в природных соединениях. Кадмий является спутником цинка, его получают из цинковых пород, однако его содержание в земной коре примерно в 700 раз меньше, чем цинка, и составляет всего $1,3 \cdot 10^{-5}$ %. Ежегодное производство кадмия в мире, по оценкам разных авторов, составляет 15–20 тыс. т. При добыче, обогащении и выплавке этого металла происходит значительное загрязнение им воздуха. Повышенное содержание кадмия отмечалось в листьях деревьев, травах, лишайниках, мхах и почвах на расстоянии до 25 км от плавильного завода по направлению ветра. Почти такое же количество кадмия, как при выплавке, попадает в атмосферу в результате сжигания или переработке изделий, содержащих кадмий.

Цинк является жизненно важным элементом и по степени своей необходимости для живых организмов относится к металлам жизни, однако при поступлении в организм в избыточном количестве оказывает отрицательное воздействие на здоровье человека, становится токсичным. В больших количествах (~150 мг для взрослого человека) он вызывает рвоту. Содержание цинка в земной коре составляет ~ $1 \cdot 10^{-2}$ %. Вместе с кадмием он встречается в основном в сульфидах в виде ZnS и в карбонатах в форме смитсонита ZnCO₃. Основными антропогенными источниками загрязнения атмосферы являются заводы по выплавке цинка и его сплавов и гальванические заводы. Значительная часть цинка расходуется для изготовления элементов электропитания, в производстве серебряно-цинковых аккумуляторов, белой масляной краски (цинковые белила) и в качестве наполнителя резины. Соли цинка ZnCl₂ и ZnCl₂·2NH₄Cl применяются для травления металлов, при пайке и сварке металлов. Сульфид цинка ZnS применяют в качестве люминофора при изготовлении экранов телевизоров.

Медь является необходимым микроэлементом растительных и животных организмов. Недостаток меди приводит к тяжелым отклонениям в обмене веществ: медная анемия (или так называемая лизуха), экзотическая атаксия (нарушение координации движений). Для лечения таких животных достаточно введения растворимых солей меди в рацион питания. Потребность человека в меди (2–3 мг в сутки) может полностью обеспечиваться потребляемой пищей. Избыток меди также отрицательно сказывается на здоровье человека. В больших концентрациях растворимые соли меди токсичны. Так, например, сульфат меди (медный купорос) массой до 2 г вызывает сильное отравление с возможным смертельным исходом.

Содержание меди в земной коре примерно такое же, как и цинка (0,01 %). Медь обнаруживают в сульфидах вместе с Pb, Cd, Zn. Основное количество (80 %) меди выплавляют из сульфидных руд. Загрязнение атмосферы медью происходит, прежде всего, при добыче руды, ее обогащении и выплавке металла. Медь находит широкое применение в промышленности, как правило, в виде сплавов с Zn, Ni, Sn, Al, Fe, Mn, Be (латунь, бронза, мельхиор, нейзильбер), при производстве удобрений, минеральных красок. Все соли меди ядовиты. Например, раствор медного купороса (CuSO₄ 5H₂O) используют для опрыскивания растений и протравления зерна перед посевом, чтобы уничтожить споры вредных грибков. Медь усваивается сельскохозяйственными растениями и далее поступает в организмы животных и человека.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учебное пособие охватывает широкий круг вопросов, относящихся к геохимии процессов, происходящих в различных оболочках Земли и окружающем ее пространстве, и является необходимым для получения полезных знаний в этой области студентами геологических факультетов университетов. Изложение материала опирается на современные представления о развитии геологических процессов. В пособии даётся общее представление о геохимии как о самостоятельной науке, рассмотрены основные характеристики различных по свойствам элементов, формы миграции элементов, факторы их рассеяния и концентрирования, представлена геохимическая классификация элементов. Рассмотрены современные представления о составе планет и метеоритов, о главных закономерностях космической распространенности химических элементов, без знания которых невозможно понять и расшифровать процессы зарождения и формирования зональной структуры нашей планеты Земли. В ряде глав учебного пособия рассмотрены строение и состав внутренних твердых оболочек Земли, атмосферы, гидросферы и биосферы, приводятся общие сведения о строении и их химическом составе, современные модели их происхождения, геохимическая роль и функции живого вещества в природе и особенности биогеохимических циклов биофильных компонентов в атмосфере и биосфере. Даны общие сведения о процессах эволюции расплавов, классификации магматических пород, основанные на выделении геохимических типов базальтов и мантийных резервуаров, рассмотрен редкоэлементный состав мантии в целом в сравнении с континентальной корой, представлены современные подходы для оценки магматизма как индикатора различных геодинамических обстановок. Это направление находится в соответствии с новой парадигмой, основанной на учении тектоники литосферных плит и плюмовой тектоники. Оно определяет связь геохимии магматических процессов, эндогенной металлогении и геодинамики. Эта связь различных эндогенных процессов рассмотрена на примере эволюции магматизма Центральной Азии. Отдельные главы учебника посвящены процессам метаморфизма, метасоматоза и осадкообразования, где даны общие сведения об этих природных процессах, рассмотрено поведение различных групп элементов, и оценена их роль для расшифровки характера этих процессов. В последнее время особое значение придаётся проблемам экологической геохимии и антропогенному влиянию на природные процессы, чему и посвящена заключительная глава учебного пособия.

Геохимия в наши дни решает две крупные задачи: разработка общей концепции развития Земли, возникновения и эволюции во времени ее оболочек и объяснение механизмов движения химических элементов в различных геологических процессах, включая создание научных основ поисков месторождений полезных ископаемых. По существу, геохимической проблемой является также охрана окружающей среды с точки зрения поведения элементов в техногенных процессах. В этом отношении геохимия сочетает в себе признаки как фундаментальной, так и прикладной науки, и именно это определяет ее глобальное значение при оценке проблем, которые затрагивают интересы всего человечества в XXI в. Учитывая это, при подготовке материалов мы старались охватить все основные направления геохимии, предусмотренные учебным планом для студентов. Также предложены вопросы для закрепления пройденного материала по программе курса. Читатель может расширить свои знания по геохимическим дисциплинам при ознакомлении с рекомендуемой литературой, список которой прилагается в учебном пособии. Надеемся, что учебное пособие будет востребовано в учебном процессе не только в Иркутском государственном университете, но и в других учреждениях высшего образования по соответствующему профилю.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

- 1. Что изучает геохимия?
- 2. Назовите основные разделы геохимии.
- 3. Назовите основные методы изучения вещества в геохимии.
- 4. Приведите примеры практического применения геохимии.
- 5. Какие основные метрологические параметры используются при проведении аналитических исследований?
- 6. Какие свойства атомов и ионов определяют свойства их соединений.
- 7. Что такое некогерентные элементы?
- 8. Назовите типы межатомной и межмолекулярной связи.
- 9. Что положено в основу геохимической классификации элементов В. М. Гольдшмидта?
- 10. Какие вы знаете типы изоморфизма? Приведите примеры.
- 11. Эмпирические правила изоморфизма В. М. Гольдшмидта.
- 12. Как температура и давление влияют на изоморфизм элементов?
- 13. Современные представления о факторах изоморфизма.
- 14. Практическое применение явления изоморфизма в геохимии и петрологии.
- 15. Что такое миграция элементов?
- 16. Какие вы знаете факторы миграции?
- 17. Что такое геохимические барьеры? Приведите примеры.
- 18. Что такое нуклеосинтез?
- 19. Назовите основные закономерности космической распространенности элементов.
- 20. Сформулируйте закон Оддо Гаркинса.
- 21. Какие главные различия в строении и составе внутренних и внешних планет Солнечной системы?
- 22. Какие вы знаете основные факторы, определяющие различия в составе планет?
- 23. Приведите примеры использования изотопов при решении геохимических задач.

- 24. Преимущества и недостатки Rb-Sr метода определения абсолютного возраста геологических объектов?
- 25. Для каких возрастных датировок можно использовать изотоп углерода-14?
- 26. Сколько лет Земле?
- 27. Как узнать возраст горной породы?
- 28. Какие процессы приводят к изотопному фракционированию (разделению изотопов)?
- 29. Основные элементы в составе Земли.
- 30. Из чего состоит ядро Земли?
- 31. Возможно ли образование магмы во внешнем ядре? Почему?
- 32. Почему внешнее ядро Земли не растворяется в нижней мантии?
- 33. Что такое астеносфера?
- 34. Назовите химический состав мантии.
- 35. Какие вы знаете главные мантийные компоненты (так называемые мантийные источники)?
- 36. Какого элемента больше всего в составе Земли?
- 37. Почему земная кора и мантия имеют разный химический состав?
- 38. Когда и как образовалась земная кора?
- 39. Почему континентальная кора менее плотная, чем океаническая?
- 40. Когда и как началась тектоника плит?
- 41. В процессе субдукции тектонической плиты в мантию плавится сама плита (слэб) или только мантия над этой плитой? И почему?
- 42. Когда и как образовались океаны и атмосфера?
- 43. Модель образования и эволюции земной атмосферы.
- 44. Какое влияние оказывают живые организмы на геологические процессы Земли?
- 45. Какие вы знаете главные биофильные элементы и какова их распространенность?
- 46. Назовите главные свойства биосферы.
- 47. Как образуется магматические породы?
- 48. Назовите основные процессы разделения элементов при магматизме.
- 49. Какие вы знаете источники и механизмы образования магматических расплавов?
- 50. Знаете ли вы основные факторы, определяющие редкоэлементный состав магм?

- 51. Как ассимиляция влияет на редкоэлементный состав магм?
- 52. Приведите примеры проявлений магматизма на активных континентальных окраинах.
- 53. Какие основные геохимические различия в составе магматических пород срединно-океанических хребтов, горячих точек и активных континентальных окраин?
- 54. Примеры месторождений полезных ископаемых различных геодинамических обстановок.
- 55. Чем отличаются по химическому составу внутриплитовые и субдукционные магматические серии?
- 56. Изменяется ли степень окисления железа при подьеме магмы к поверхности? Почему?
- 57. Как изменяется состав вулканической породы в зависимости от глубины (например, отличие пород жерловой фации вулкана от кратерной)?
- 58. Назовите основные механизмы образования базальтов?
- 59. Чем отличаются данные типы базальтов: N-MORB, E-MORB, OIB?
- 60. Почему щелочные базальты образуются в центральных частях рифтов и верхних частях плюмов, тогда как MORB в основном толеитовые?
- 61. В чем заключаются генетические различия толеитовой и известково-щелочной магматических серий?
- 62. Как образуются метаморфические породы?
- 63. Назовите основные факторы метаморфизма.
- 64. Каким образом метаморфизм связан с тектоногенезом и магматизмом?
- 65. Какие летучие компоненты играют главную роль при метаморфизме?
- 66. Какие минералы являются индикаторами давления при метаморфизме?
- 67. Какие диаграммы используются для реконструкции протолита метаморфических пород?
- 68. Как образуются осадочные породы?
- 69. Приведите примеры месторождений полезных ископаемых, образованных в результате осадочных процессов.
- 70. Какая горная порода образовалась первой?
- 71. Что такое геохимия техногенеза?
- 72. Назовите основные технофильные элементы.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Антипин В. С. Геохимия эндогенных процессов : учеб. пособие / В. С. Антипин, В. А. Макрыгина / Иркут. гос. ун-т, Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т геохимии им. А. П. Виноградова. – 2-е изд., испр. и доп. – Иркутск : Изд-во ИГУ, 2008. – 363 с.

2. Бахтин А. И. История земной коры : учеб. пособие / А. И. Бахтин. – Казань : Изд-во Казан. ун-та, 2008. – 20 с.

3. Бахтин А. И. Основы геохимии : учеб. пособие / А. И. Бахтин. – Казань : КазГУ, 2009. – 41 с.

4. Вернадский В. И. Очерки геохимии / В. И. Вернадский. – М. : Наука, 1983. – 422 с.

5. Войткевич Г. В. Основы геохимии / Г. В. Войткевич, В. В. Закруткин. – Москва : Высшая школа, 1976. – 367 с.

6. Гаврусевич Б. А. Основы общей геохимии / Б. А. Гаврусевич. – Москва : Недра, 1968. – 328 с.

7. Голдовская Л. Ф. Химия окружающей среды Л. Ф. Голдовская. – Москва : Мир : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 295 с.

8. Историческая геология с основами тектоники плит и металлогении / М. И. Кузьмин, А. Т. Корольков, С. И. Дриль, С. Н. Коваленко. – Иркутск : Изд-во Иркут. ун-та, 2000. – 288 с.

9. Козлов В. Д. Введение в геохимию : учеб. пособие / В. Д. Козлов. – Изд. 2-е, испр. и доп. – Иркутск : Иркут. гос. ун-т, 2007. – 220 с.

10. Макрыгина В. А. Геохимия метаморфизма и ультраметаморфизма умеренных и низких давлений / В. А. Макрыгина. – Новосибирск : Наука, 1981. – 199 с.

11. Макрыгина В. А. Геохимия отдельных элементов : учеб. пособие / В. А. Макрыгина ; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т геохим. им. А. П. Виноградова, Иркут. гос. ун-т, Науч.-образоват. центр «Байкал-геохимия». – Новосибирск : Гео, 2011. – 195 с.

12. Мейсон Б. Основы геохимии / Б. Мейсон. – Москва : Недра, 1971. – 311 с.

13. Наумов Г. Б. Геохимия биосферы : учеб. пособие для студ. учреждений высш. проф. Образования / Г. Б. Наумов. – Москва : Академия, 2010. – 384 с.

14. Сауков А. А. Геохимия / А. А. Сауков. – Москва : Наука, 1975. – 480 с.

15. Туркина О. М. Лекции по геохимии магматического и метаморфического процессов : учеб. пособие / О. М. Туркина. – Новосибирск : РИЦ НГУ, 2014. – 120 с.

16. Туркина О. М. Геохимия и вопросы генезиса метабазитов из гранулито-гнейсового комплекса Ангаро-Канского блока (юго-запад Сибирского кратона) / О. М. Туркина, А. Д. Ножкин // Геохимия. – 2014. – № 10. – С. 892–906.

17. Туркина О. М. Лекции по геохимии магматического и метаморфического процессов : учеб. пособие / О. М. Туркина. – Новосибирск : РИЦ НГУ, 2014. – 120 с.

18. Туркина О. М. Лекции по геохимии мантии и континентальной коры / О. М. Туркина. – Новосибирск : Новосиб. гос. ун-т, 2008. – 150 с.

19. Ферсман А. Е. Геохимия. Т. 1 / А. Е. Ферсман. – Изд. 2-е. – Ленинград : Госхимтехиздат, 1934. 324 с. -

20. Щербина В.В. Основы геохимии / В. В. Щербина. – Москва : Недра, 1972. – 296 с.

21. Condie K. C. Mantle Plumes and their Record in Earth History / K. C. Condie. – Cambridge University Press, 2001. – 305 p.

22. Treatise on Geochemistry : ebook / ed. by Rudnick R. L. – Elsevier Science & Technology, 2003. – 702 p.

23. Treatise on Geochemistry. Vol. 3. – 2nd ed. – Elsevier Ltd., 2014.
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Айзекс Б., Оливер Дж., Сайкс Л. Сейсмология и новая глобальная тектоника // Новая глобальная тектоника. М. : Мир, 1974. С. 133–179.

Алексеенко В. А. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. М. : Высш. шк., 1989. 304 с.

Алексеенко В. А., Алексеенко Л. П. Геохимические барьеры : учеб. пособие. М. : Логос, 2003. 144 с. : ил.

Антипин В. С., Коваленко В. И., Рябчиков И. Д. Коэффициенты распределения редких элементов в магматических породах. М. : Наука, 1984. 254 с.

Антипин В. С., Макрыгина В. А. Геохимия эндогенных процессов : учеб. пособие / Иркут. гос. ун-т, Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т геохимии им. А. П. Виноградова. 2-е изд., испр. и доп. Иркутск : Изд-во ИГУ, 2008. 363 с.

Аплонов С. В. Геодинамика : учебник. СПб. : Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2001. 352 с.

Арискин А. А., Бармина Г. С. Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. М. : Наука. 2000. 363 с.

Атлас коренных месторождений алмаза Якутской кимберлитовой провинции / С. И. Костровицкий, З. В. Специус, Д. А. Яковлев, Г. С. Фон-дер-Флаасс, Л. Ф. Суворова, И. Н. Богуш ; отв. ред. Н. П. Похиленко. Мирный : Тип. ООО «МГП», 2015. 480 с.

Базылев Б. А., Силантьев С. А. Геодинамическая интерпретация субсолидусной перекристаллизации мантийных шпинелевых перидотитов, 1. Срединноокеанические хребты // Петрология. 2000. Т. 8, № 3. С. 227–240.

Базылев Б. А., Силантьев С. А., Кононкова Н. Н., Метаморфизм гипербазитов в океанической коре // Магматизм и тектоника океана (проект «Литос»). М. : Наука, 1990. С. 296–318.

Барабанов В. Ф. Геохимия. Л. : Недра, 1985. 423 с.

Батурин Г. Н. Уран в современном морском осадкообразовании. М.: Наука, 1975. 152 с.

Бахтин А. И. История земной коры : учеб. пособие. Казань : Изд-во Казан. ун-та, 2008. 20 с.

Бахтин А. И. Основы геохимии : учеб. пособие. Казань : КазГУ, 2009. 41 с.

Бетехтин А. Г. Курс минералогии : электрон. изд. сетевого распространения : учеб. пособие / под науч. ред. Б. И. Пирогова и Б. Б. Шкурского. М. : КДУ : Добросвет, 2018. URL: http://geo.web.ru/~ujin/books/Betehtin 2008.pdf.

Богатиков О. А., Цветков А. А. Магматическая эволюция островных дуг. М. : Наука, 1988. 249 с.

Ботт Н. Внутреннее строение Земли. М. : Мир, 1974. 373 с.

Буланов В. А., Сасим С. А. Практические основы геохимических методов поисков месторождений полезных ископаемых : учеб. пособие. Иркутск : Изд-во ИГУ, 2012. 183 с. : ил.

Буллен К. Е. Плотность Земли. М. : Мир, 1978. 442 с.

Бутузова Г. Ю. Гидротермально-осадочное рудообразование в рифтовой зоне Красного моря. М. : ГЕОС, 1998. 312 с.

Венке Х., Дрейбус Г., Ягоутц Э. Геохимия архея. Происхождение и эволюция архейской континентальной коры : пер. с англ. М. : Мир, 1987. 315 с. Вернадский В. И. Очерки геохимии. М. : Наука, 1983. 422 с.

Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М. : Наука, 1967. 214 с.

Виноградов Александр Павлович. Творческий портрет в воспоминаниях учеников и соратников. К 110-летию со дня рождения / отв. ред. Э. М. Галимов ; Ин-т геохимии и аналит. химии им. В. И. Вернадского РАН. М. : Наука, 2005. 382 с.

Войткевич Г. В., Закруткин В. В. Основы геохимии. М. : Высшая школа, 1976. 367 с.

Воронцов А. А., Ярмолюк В. В., Сандимирова Г. П. Базальт-трахириолиткомендитовая ассоциация хребта Кропоткина (Восточный Саян) и проблема девонского рифтогенеза в южном обрамлении Сибирской платформы // Докл. Акад. наук. 2008. Т. 423, № 2. С. 222–227.

Ворошилов В. Г. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых : учеб. пособие. Томск : Изд-во Том. политехн. ун-та, 2011. 104 с.

Вронский В. А., Войткевич Г. В. Основы палеогеографии. Ростов н/Д : Феникс, 1997. 576 с.

Гаврусевич Б. А. Основы общей геохимии. М. : Недра, 1968. 328 с.

Гавшин В. М. Ассоциации микроэлементов с органическим веществом в осадочных толщах Сибири. Новосибирск : Наука, 1984. 156 с.

Геодинамическая модель пермотриасовых мантийных плюмов Евразии как основа прогноза рудных месторождений / Н. Л. Добрецов, А. С. Борисенко, А. Э. Изох, С. М. Жмодик // Геология и геофизика. 2010. Т. 51, № 9. С. 1159–1187.

Геологический словарь. Т. 2 / ред. А. Н. Криштофович. Изд. 2-е. М. : Недра, 1978. 447 с.

Гидротермальный рудогенез океанского дна / Ю. А. Богданов, А. П. Лисицын, А. М. Сагалевич, Е. Г. Гурвич. М. : Наука, 2006. 528 с.

Глазовская М. А. Геохимические основы типологии методики исследований природных ландшафтов. Смоленск : Ойкумена, 2002. 288 с.

Глазовская М. А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. М. : Высшая школа, 1988. 324 с.

Голдовская Л. Ф. Химия окружающей среды. М. : Мир : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 295 с.

Головенок В. К. Высокоглиноземистые формации докембрия. Л. : Недра, 1977. 268 с.

Грин Т. Х., Рингвуд А. Е. Происхождение главных серий изверженных пород по данным экспериментальных исследований. Л. : Недра, 1970. 222 с.

Гурвич Е. Г. Металлоносные осадки Мирового океана. М. : Научный мир, 1998. 340 с.

Де ля Рош Н. Геохимическая характеристика областей метаморфизма: признаки и доказательства их дометаморфической истории // Метаморфизм и метасоматоз. I Международный геохимический конгресс. СССР. Москва, 20–25 июля 1971. М., 1972. Т. 3. Кн. 1. С. 263–290.

Девонский вулканизм Минусинской котловины: этапы проявления и связь с прогибанием континентальной литосферы (по результатам ⁴⁰Ar-³⁹Ar геохронологических исследований) / А. А. Воронцов, Г. С. Федосеев, О. Ю. Перфилова, А. В. Травин // Докл. Акад. наук. 2012. Т. 447, № 3. С. 308–313. Добрецов Н. Л., Кирдяшкин А. Г., Кирдяшкин А. А. Глубинная геодинамика. Новосибирск : Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2001. 407 с.

Добрецов Н. Л., Шацкий А. Ф. Глубинный цикл углерода и глубинная геодинамика: роль ядра и карбонатитовых расплавов в нижней мантии // Геология и геофизика. 2012. Т. 53, № 11. С. 1455–1475.

Жариков В. А., Дюжикова Т. Н., Максакова Э. М. Экспериментальное и теоретическое исследование фильтрационного эффекта. І. Различная скорость фильтрации анионов и катионов // Изв. АН СССР. Сер. геол. І. 1962. № 1. С. 41–65.

Жарков В. Н. Внутренне строение Земли и планет. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1983. 416 с.

Зоненшайн Л. П., Кузьмин М. И. Внутриплитовый вулканизм и его значение для понимания процессов в мантии Земли // Геотектоника. 1983. № 1. С. 28–45.

Зоненшайн Л. П., Кузьмин М. И. Палеогеодинамика. М. : Наука, 1992. 192 с.

Зоненшайн Л. Р., Кузьмин М. И., Натапов Л. М. Тектоника литосферных плит территории СССР : в 2 кн. М. : Недра, 1990. Кн. 1. 326 с.; Кн. 2. 334 с.

Интерпретация геохимических данных / И. Г. Бараш, В. А. Буланов,

Д. П. Гладкочуб, Т. В. Донская, А. В. Иванов, Е. Ф. Летникова, А. Г. Миронов,

А. И. Сизых, Е. В. Скляров. М. : Интерметинжиниринг, 2001. 288 с.

Историческая геология с основами тектоники плит и металлогении / М. И. Кузьмин, А. Т. Корольков, С. И. Дриль, С. Н. Коваленко. Иркутск : Изд-во Иркут. ун-та, 2000. 288 с.

Кетрис М. П., Юдович Я. Э. Основы литохимии. СПб. : Наука, 2000. 479 с.

Ковалев А. А. Мобилизм и поисковые геологические критерии. М.: Недра, 1985. 287 с.

Козлов В. Д. Введение в геохимию : учеб. пособие. Изд. 2-е., испр. и доп. Иркутск : Иркут. гос. ун-т. 2007. 220 с.

Козлов В. Д. Введение в геохимию: учеб. пособие для геологических специальностей вузов. Иркутск : Изд-во Иркут. гос. техн. ун-та, 2005. 176 с.

Конюхов А. И. Органическое вещество в мезозойско-кайнозойской истории Атлантики // Органическоре вещество современных и ископаемых осадков. М. : Наука, 1985. С. 85–96.

Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов. Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М. : Изд-во АН СССР, 1955. С. 355–456.

Коржинский Д. С. Подвижность и инертность компонентов при метасоматозе // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1936. № 1. С. 35–60.

Коржинский Д. С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М. : Наука, 1973. 88 с.

Коржинский Д. С. Теория метасоматической зональности. М. : Наука, 1982. 104 с.

Коржинский Д. С. Физико-химические основы парагенезисов минералов. М. : Изд-во АН СССР, 1957. 184 с.

Короновский Н. В. Общая геология : учебник. М. : КДУ, 2006. 525 с.

Короновский Н. В., Брянцева Г. В. Общая геология в рисунках и фотографиях : учеб.-метод. пособие. 2-е изд. М. : Геокарт-геос, 2013. 398 с.

Корообразующие магматические процессы при формировании Центрально-Азиатского складчатого пояса: SmNd изотопные данные / В. И. Коваленко, В. В. Ярмолюк, В. П. Ковач, С. В. Будников, Д. З. Журавлев, И. К. Козаков, А. Б. Котов, Е. Ю. Рыцк, Е. Б. Сальникова // Геотектоника. 1999. № 3. С. 21–41.

Кузьменко Г. И. Глубинные процессы Земли // Геофиз. журн. 2000. Т. 22, № 5. С. 3–13.

Кузьмин М. И., Ярмолюк В. В. Тектоника плит и мантийные плюмы – основа эндогенной тектонической активности Земли последние 2 млрд лет // Геология и геофизика. 2016. № 1. С. 11–30.

Кусков О. Л., Хитаров Н. И. Термодинамика и геохимия ядра и мантии Земли. М. : Наука, 1982. 278 с.

Лебедев В. И. Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. Л. : Изд-во ЛГУ, 1969. 156 с.

Левицкий В. И. Петрология и геохимия метасоматоза при формировании континентальной коры. Новосибирск : Гео, 2005. 340 с.

Летников Ф. А., Жатнуев Н. С., Лашкевич В. В. Флюидный режим термоградиентных систем. Новосибирск : Наука, 1985. 116 с.

Литасов К. Д., Шацкий А. Ф. Современные представления о составе ядра Земли // Геология и геофизика. 2016b. Т. 57, № 1. С. 31–62.

Литасов К. Д., Шацкий А. Ф. Состав и строение ядра Земли. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2016а. 304 с.

Лобковский Л. И., Никишин А. М., Хаин В. Е. Современные проблемы геотектоники и геодинамики. М. : Научный мир, 2004. 612 с.

Лукашёв О. В. Геохимическиеметодыпоисков (курс лекций). Минск : БГУ, 2010. 102 с.

Люстих Е. Н. Изостазия и изостатические гипотезы // Тр. Геофиз. ин-та. 1957. № 38 (165). 89 с.

Магницкий В. А. Внутреннее строение и физика Земли. М. : Недра, 1965. 380 с.

МакИвен М., Филлипс Л. Химия атмосферы, М. : Мир, 1978. 315 с.

Макрыгина В. А. Геохимия метаморфизма и ультраметаморфизма умеренных и низких давлений. Новосибирск : Наука, 1981. 199 с.

Макрыгина В. А. Геохимия отдельных элементов : учеб. пособие / Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т геохим. им. А. П. Виноградова, Иркут. гос. ун-т, Науч.-образоват. центр «Байкал-геохимия». Новосибирск : Гео, 2011. 195 с.

Мейсон Б. Основы геохимии. М. : Недра, 1971. 311 с.

Метаморфизм и тектоника / Е. В. Скляров, Д. П. Гладкочуб, Т. В. Донская, А. М. Мазукабзов, А. И. Сизых, В. А. Буланов. М.: Интермет-Инжиниринг, 2001. 216 с.

Мехоношин А. С., Колотилина, Т. Б. Краткий курс петрографии магматических и метаморфических пород : учеб. пособие. Иркутск : Изд. ИРГТУ, 2006. 160 с.

Наумов Г. Б. Геохимия биосферы : учеб. пособие для студ. учреждений высш. проф. образования. М. : Академия, 2010. 384 с.

Неелов А. Н., Милькевич Р. И. Петрохимия метаморфических комплексов юга Восточной Сибири. Л. : Наука, 1979. 309 с.

Немеров В. К. Геохимическая специализация позднедо-кембрийских черносланцевых толщ Байкало-Патомского нагорья : дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Иркутск, 1989. 292 с.

Неручев С. Г. Уран и жизнь в истории земли. Л. : Недра, 1982. 208 с.

Ножкин А. Д., Туркина О. М. Геохимия гранулитов / Тр. ОИГГМ. Новосибирск, 1993. Вып. 817. 219 с.

Овчинников Л. Н. Образование рудных месторождений. М. : Недра, 1990. 245 с.

Перельман А. И. Геохимия : учебник. Изд. 3-е. М. : Ленанд, 2016. 544 с.

Перидотит-габбро-трондьемитовая ассоциация пород Срединно-Атлантического хребта в районе 12°58'–14°45' с. ш.: гидротермальные поля Ашадзе и Логачев / С. А. Силантьев, Е. А. Краснова, М. Каннат, Н. С. Бортников, Н. Н. Кононкова, В. Е. Бельтенев // Геохимия. 2011. № 4. С. 339–372.

Петров Б. В., Макрыгина В. А. Геохимия метаморфизма. Новосибирск : Наука, 1975. 342 с.

Петрографический кодекс России. Магматические, метаморфические, метасоматические, импактные образования. Изд. 3-е, испр. и доп. СПб. : Изд-во ВСЕГЕИ, 2009. 200 с.

Планета Земля. Энциклопедический справочник. Том «Тектоника и геодинамика» / ред.: Л. И. Красный, О. В. Петров, Б. А. Блюман. СПб. : Изд-во ВСЕГЕИ, 2004. 652 с.

Полевая геология : справ. пособие / А. И. Бурдэ, В. И. Васильева, А. Г. Ветров, В. Д. Вознесенский, Г. Т. Волостных, Г. С. Ганешин, В. В. Донских, В. Н. Зелепугин, Б. А. Колотов, В. В. Кочегура, И. Н. Крицук, И. И. Кронидов, А. С. Кумпан, Е. С. Кутейников, В. В. Лавров, М. И. Литвак, В. Ф. Николаев, А. Н. Олейников, В. М. Питулько, М. Б. Рыбаков, И. А. Самынина, В. В. Старченко, И. В. Томский, М. А. Черноморский. Л. : Недра, 1989, 400 с.

Попов Ю. В. Общая геология : учебник. Ростов н/Д ; Таганрог : Изд-во Южного федер. ун-та, 2018. – 272 с.

Предовский А. А. Геохимическая реконструкция первичного состава метаморфизованных вулканогенно-осадочных образований докембрия. Апатиты, 1970. 115 с.

Проблемы радиогеологии / под ред. Н. В. Лаверова, Г. Б. Наумова. М. : Атомиздат, 1983. 420 с.

Пущаровский Ю. М. О трех парадигмах в геологии // Геотектоника. 1995. № 1. С. 4–11.

Пущаровский Ю. М. Сейсмотомография и структура мантии, тектонический ракурс // Докл. РАН. 1996. Т. 351, № 6. С. 806–809.

Рикитаки Т. Электромагнетизм и внутреннее строение Земли. М, 1968.

Рингвуд А. Е. Состав и петрология мантии Земли : пер. с англ. М. : Недра, 1981. 584 с.

Ромашов А. Н. Планета Земля: тектонофизика и эволюция. М. : Едиториал УРСС, 2003. 264 с.

Рона П. Гидротермальная минерализация областей спрединга в океане. М. : Мир, 1986. 160 с.

Ронов А. Б., Ярошевский А. А., Мигдисов А. А. Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. М. : Наука, 1990. 182 с.

Сауков А. А. Геохимия. М. : Наука, 1975. 480 с.

Соловов А. П. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых : учеб. для вузов. М. : Недра, 1985. 294 с.

Сорохтин О. Г., Ушаков С. А. Глобальная эволюция Земли. М.: Изд-во МГУ, 1991. 446 с.

Сорохтин О. Г., Ушаков С. А. Развитие Земли. М.: Изд-во МГУ, 2002. 560 с.

Сорохтин О. Г., Чилингар Дж. В., Сорохтин Н. О. Теория развития Земли (происхождение, эволюция и трагическое будущее). М. ; Ижевск : Институт компьютерных исследований, 2010. 751 с.

Справочник по геохимии / Г. В. Войткевич, А. В. Кокин, А. Е. Мирошни-ков, В. Г. Прохоров. М. : Недра, 1990. 480 с.

Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых / А. Я. Архипов, В. А. Бугров, С. А. Воробьев, Д. М. Гершман, С. В. Григорян, Е. М. Киятовский, А. А. Матвеев, С. А. Миляев, В. А. Николаев, А. И. Перельман, А. П. Соловов, Ю. В. Шваров, Б. Я. Юфа, А. А. Ярошевский ; ред. Соловов А. П. М. : Недра, 1990. 335 с.

Страхов Н. М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М. : Наука, 1976. 293 с.

Тараканов Р. Ж., Веселов О. В. Полиморфные превращения в верхней мантии для различных тектонических зон // Вестн. КРАУНЦ. Науке о Земле. 2014. № 1, вып. 23. С. 231–241.

Таусон Л. В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. М. : Наука, 1977. 278 с.

Тейлор С. Р., Мак-Леннан, С. М. Континентальная кора, ее состав и эволюция. М. : Мир, 1988. 384 с.

Тектоника Северной Евразии. М. : Наука, 1980. 221 с.

Титаева Н. А. Ядерная геохимия : учебник. М. : Изд-во МГУ, 2000. 336 с.

Тугаринов А. И. Общая геохимия (краткий курс). М.: Атомиздат, 1973. 288 с.

Туркина О. М. Лекции по геохимии магматического и метаморфического процессов : учеб. пособие. Новосибирск : РИЦ НГУ, 2014. 120 с.

Туркина О. М., Ножкин А. Д. Геохимия и вопросы генезиса метабазитов из гранулито-гнейсового комплекса Ангаро-Канского блока (юго-запад Сибирского кратона) // Геохимия. 2014. № 10. С. 892–906.

Туркина О. М. Лекции по геохимии магматического и метаморфического процессов : учеб. пособие. Новосибирск, 2014. 120 с.

Туркина, О. М. Лекции по геохимии мантии и континентальной коры. Новосибирск : Новосиб. гос. ун-т, 2008. 150 с.

Фации метаморфизма / Н. Л. Добрецов, В. В. Ревердатто, В. С. Соболев, Н. В. Соболев, В. В. Хлестов. Новосибирск : Наука, 1970. 450 с.

Ферсман А. Е. Геохимия. Т. 1. Изд. 2-е. Л. : Госхимтехиздат, 1934. 324 с. Фор Г. Основы изотопной геологии. М. : Мир, 1989. 589 с.

Хаин В. Е. Основные проблемы современной геологии. М. : Научный мир, 2003. 348 с.

Хаин В. Е., Короновский Н. В. Планета Земля. От ядра до ионосферы : учеб. пособие. М. : КДУ, 2007. 244 с.

Хаин В. Е., Ломизе М. Г. Геотектоника с основами геодинамики. М. : Издво МГУ, 1995. 480 с.

Харин Г. С. Импульсы магматизма Исландского плюма // Петрология. 2000. Т. 8, № 2. С. 115–130.

Хендерсон П. Неорганическая геохимия : пер. с англ. М. : Мир, 1985. 339 с. Хефс Й. Геохимия стабильных изотопов. М. : Мир, 1983. 200 с.

Холодов В. Н. Осадочный рудогенез и металлогения ванадия. М. : Наука. 1973. 275 с.

Холодов В. Н. Эволюция питающих провинций – важнейший фактор осадочного рудообразования // Тез. Докл. 27-го междунар. геол. конгр. Секция С.04: Литология: осадочные породы. М., 1984. Т. 4. С. 75–84

Царев Д. И. Метасоматизм. Улан-Удэ : Изд. Бурят. науч. центра, 2002. 319 с.

Чернобережский Ю.М., Голикова Е.В., Гирфанова Т.Ф. Поверхностные силы в топких пленках и устойчивость коллоидов. М.: Наука, 1974. 256 с.

Чертко Н. К. Геохимия : учеб. пособие. Минск : БГУ, 2008. 170 с.

Шимова, О. С. Основы экологии и экономика природопользования. Минск : БГЭУ, 2001. 367 с.

Щербина В. В. Основы геохимии. М. : Недра, 1972. 296 с.

Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимия черных сланцев. Л. : Наука, 1988. 272 с.

Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Основы литохимии. СПб. : Наука, 2000. 479 с.

Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Элементы примеси в черных сланцах. Екатеринбург : Наука, 1994. 304 с.

Юдович Я. Э., Мерц А. В., Кетрис М. П. Петрохимическая диагностика метааркозов и метартолитов в древних толщах Приполярного Урала // Докл. РАН. 1996. Т. 351, № 3. С. 383–386.

Ярмолюк В. В., Коваленко В. И. Глубинная геодинамика, мантийные плюмы и их роль в формировании Центрально-Азиатского складчатого пояса //. Петрология. 2003. Т. 11, № 6. С. 556-586.

Ярмолюк В. В., Коваленко В. И. Рифтогенный магматизм активных континентальных окраин и рудоносность. М. : Наука, 1991. 263 с.

Ярмолюк В. В., Коваленко В. И., Кузьмин М. И. Северо-Азиатский суперплюм в фанерозое: магматизм и глубинная геодинамика // Геотектоника. 2000. № 5. С. 3–29.

Ярошевский А. А. О химическом составе гранулит-базитового слоя континентальной коры и химическом строении земной коры с позиций концепции геохимического баланса // Геохимия. 1985. № 8. С. 1139–1147.

A systematic study of OH in hydrous wadsleyite from polarized FTIR spectroscopy and singlecrystal X-ray diffraction: oxygen sites for hydrogen storage in Earth's interior / S. D. Jacobsen, S. Demouchy, D. J. Frost, T. Boffa Ballaran, J. Kung // Am. Mineral. 2005. Vol. 90. P. 61–70.

Absolute equation of state measurements of iron using laser driven shocks / A. Benuzzi-Mounaix, M. Koenig, G. Husar, B. Faral // Physics of Plasmas. 2002. Vol. 9, N 6.

Alboussière T., Deguen R., Melzani M. Melting-induced stratification above the Earth's inner core due to convective translation // Nature. 2010. Vol. 466. P. 744–747. doi:10.1038/nature09257.

Alfè D., Gillan M., Price G. D. Composition and temperature of the Earth's core constrained by combining ab initio calculations and seismic data // Earth and Planetary Science Letters. Elsevier, 2002. Vol. 195 (1–2). P. 91–98.

Allegre C. J., Turcotte D. L. Implications of a two-component marble-cake mantle // Nature. 1986. Vol. 323. P. 123–127.

Anderson, Don L. Theory of the Earth. Boston : Blackwell Scientific Publications, 1989. 366 p. Anisotropy of Earth's D" layer and stacking faults in the MgSiO3 postperovskite phase / A. R. Oganov, R. Martonak, A. Laio, P. Raiteri, M. Parrinello // Nature. 2005. Vol. 438. P. 1142–1144.

Atkins P., Jones L., Laverman L. Chemical Principles: The Quest for Insight. Part 1. 6th ed. W. H. Freeman and Company, 2013. 562 p.

Averill B., Eldredge P. General Chemistry: Principles, Patterns, and Applications. FlatWorld, 2011.

Bard J. P. Composition of hornblendes formed during the Hercynian progressive metamorphism of the Arocena metamorphic belt SW Shain // CMP. 1970. Vol. 28, N 2. P. 117–134.

Becker T. W. Fine-scale modeling of global plate tectonics // Science. 2010. Vol. 329. P.1020–1021.

Blundell D. J. Seismic images of continental lithosphere // Journal of the Geological Society. 1990. Vol. 147. P. 895–913.

Boehler R. High pressure experiments and the phase diagram of lower mantle and core materials // Reviews of Geophysics. 2000. Vol. 38. P. 221–245.

Brown G. C., Mussett A. E. The mantle and oceanic crust // The Inaccessible Earth. Springer, Dordrecht, 1993. P. 118–144. 10.1007/978-94-011-1516-2_7

Butler John C. Class Notes – The Earth's Interior. Physical Geology Grade Book. University of Houston, 1995.

Condie K. C. Mantle Plumes and their Record in Earth History. Cambridge University Press, 2001. 305 p.

Condie K. C. Origin of the Earth's crust // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 1989. Vol. 75, N 1–2. P. 57–81.

Core-Mantle Boundary Topography as a Possible Constraint on Lower Mantle Chemistry and Dynamics / T. M. Lassak, A. K. McNamara, E. J. Garnero, S. Zhong // Earth and Planetary Science Letters. 2010. Vol. 289. P. 232–241.

Core-Mantle Partitioning of Volatile Elements and the Origin of Volatile Elements in Earth and Moon / K. Righter, K. A. Pando, L. R. Danielson; K. A. Nickodem // 45th Lunar and Planetary Science Conference, held 17–21 March, 2014 at The Woodlands, Texas. LPI Contribution No. 1777, p. 2130.

Crameri F., Tackley P. J. Subduction initiation from a stagnant lid and global overturn: new insights from numerical models with a free surface // Progress in Earth and Planetary Science. 2016. Vol. 3(1). P. 1–19.

Deguen R. Structure and dynamics of Earth's inner core // Earth and Planetary Science Letters. 2012. Vol. 333–334. P. 211–225.

Depleted mantle-plume geochemical signatures: no paradox for plume theories / A. C. Kerr, A. D. Saunders, J. Tarney, N. H. Berry, V. L. Hards // Geology. 1995. Vol. 23. P. 843–846.

Deuss A. Heterogeneity and an isotropy of Earth's inner core. Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 2014. Vol. 42. P. 103–126.

Dirks U-Pb zircon ages from a craton-margin archaean orogenic belt in northern Zimbabw / M. L. Vinyu, R. E. Hanson, M. W. Martin, S. A. Bowring, H. A. Jelsma and P. H. G. M. // Journal of African Earth Sciences. 2001. N 32 (1). P. 103–114.

Dowson J. B. Kimberlites and Their Xenoliths. Berlin : Heidelberg ; New York, 1980. 252 p.

Dziewonski A. M., Anderson D. L. Preliminary Reference Earth Model (PREM) // Phys. Earth Planetary Interiors. 1981. Vol. 25. P. 297–356.

Dziewonski M., Gilbert F. Solidity of the Inner Core of the Earth inferred from Normal Mode Observations // Nature. 1971. Vol. 234 (5330). P. 465–466.

Dziewonski A., Lekic V., Romanowicz B. Mantle anchor structure: an argument for bottom up tectonics // Earth and Planetary Science Letters. 2010. Vol. 299. P. 69–79.

Evidence for long-lived subduction of an ancient tectonic plate beneath the southern Indian Ocean / N. A. Simmons, S. C. Myers, G. Johannesson, E. Matzel, S. P. Grand // Geophys. Res. Lett. 2015. Vol. 42, N 21. P. 9270–9278.

Experimental and theoretical identification of a new high-pressure phase of silica / L. S. Dubrovinsky, S. K. Saxena, P. Lazor, R. Ahuja, O. Eriksson, J. M. Wills, B. Johansson // Nature. 1997. Vol. 388. P. 362–365.

Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle / D. J. Frost, C. Liebske, F. Langenhorst, C. A. McCammon, R. G. Tronnes, D. C. Rubie // Nature. 2004. Vol. 428. P. 409–412.

Fischer R., Gerya T. Early Earth plume-lid tectonics: A high-resolution 3D numerical modelling approach // Journal of Geodynamics. 2016. Vol. 100. P. 198–214.

Formation of an Interconnected Network of Iron Melt at Earth's Lower Mantle Conditions / C. Y. Shi, L. Zhang, W. Yang, Y Liu, J. Wang, Y. Meng, J. C. Andrews, W. L. Mao // Nat. Geosci. Advance Online Publication. 2013. doi: 10.1038/NGEO1956.

Gaherty J. B., Hager B. H. Compositional vs. thermal buoyancy and the evolution of subducted lithosphere // Geophysics Research Letters. 1994. Vol. 21. P. 141– 144.

Garnero E. J. Heterogeneity of the Lowermost Mantle // Annual Review of Earth and Planetary Sciences. 2000. Vol. 28, N 1. P. 509–537.

Garnero E. J., McNamara A. K. Structure and Dynamics of Earth's Lower Mantle // Science. 2008. Vol. 320. P. 626–628.

Generation of felsic crust in the Archean: A geodynamic modeling perspective / E. Sizova, T. Gerya, K. Stüwe, M. Brown // Precambrian Research. 2015. Vol. 271. P. 198–224.

Goldschmidt V. M. Geochemistry. Oxford, 1954. 731 p.

Green D. H., Ringwood A. E. Mineralogy of peridotitic compositions under upper mantle conditions // Physics of the Earth and Planetary Interiors. 1970. Vol. 3. P. 359–371.

Gutenberg B. Physics of the Earth's Interior. New York ; London : Academic Press, 1959. 198 p. (International Geophysics Series ; Vol. 1).

Helffrich G., Kaneshima S., 2010. Outer-core compositional stratification from observed core wave speed profiles. Nature 468, 807–810.

Hemley R., Mao H. K. In situ studies of iron under pressure: new windows on the Earth's core // Int. Geol. Rev. 2001. Vol. 43. P. 1–30.

Hf-W chronology of the accretion and early evolution of asteroids and terrestrial planets / T. Kleine, M. Touboul, B. Bourdon, F. Nimmo, K. Mezger, H. Palme, S. B. Jacobsen, Q. Z. Yin, A. N. Halliday // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. Vol. 73. P. 5150–5188.

Hidden carbon in Earth's inner core revealed by shear softening in dense Fe_7C_3 / B . Chen [et al.] // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2014. Vol. 111, N 50. P. 17755–17758.

Hirel Pierre. Plastic deformation of perovskites in Earth's mantle. Postdoc UMET, Lille (France), 2012.

Hofmann A. W. Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism // Nature. 1997. Vol. 385. P. 219–229.

Hofmann A. W. Mantle Reservoirs. Lunar and Planetary Institute and NASA Johnson Space Center. LPI Contribution 681, published by the Lunar and Planetary Institute, 3303 Nasa Road 1, Houston, TX 77058, 1988. 33 p.

Hofmann A. W. Sampling mantle heterogeneity through oceanic basalts: isotopes and trace elements // The mantle and Core / ed. Carlson R. W. Oxford, Elsevier : Pergamon, 2004. Vol. 2 : Treatise on Geochemistry / eds. Holland H. D., Turekian K. K. P. 61–101.

Holdaway M. J. Stability of andalusite and the aluminum silicate phase diagram // American Journal of Science. 1971. Vol. 271. P. 97–131.

Humphris S. E. The mobility of the rare earth elements in the crust // Rare Earth Element Geochemestry / ed. Henderson P. Elsevier, Amsterdam, 1984. P. 317–342.

Irifune T., Ringwood A. E. Phase transformations in a harzburgite composition to 26 GPa: implications for dynamical behaviour of the subducting slab // Earth and Planetary Science Letters. 1987.Vol. 86. P. 365–376.

Irifune T., Ringwood A. E. Phase transformations in subducted ocean crust and buoyancy relation ships at depths of 600-800 km in the mantle // Earth and Planetary Science Letters. 1993. Vol. 117. P. 101–110.

Iron partitioning in Earth's mantle: Toward a deep lower mantle discontinuity / J. Badro, G. Fiquet, F. Guyot, J. -P. Rueff, V. V. Struzhkin, G. Vankó, G. Monaco // Science. 2003. Vol. 300. P. 789–791.

Jacobs J. A. The Earth's Core. New York ; London : Academic Press, 1987. 426 p. (International Geophysics Series ; Vol. 37).

Jeanloz R. The nature of the Earth's core // Annual Review of Earth and Planetary Sciences. 1990. Vol. 18. P. 357–386.

Jeffreys H. Radius of the Earth's core // Nature. 1967. Vol. 215. P. 1365–1366. Jephcoat A., Refson K. Earth science: Core beliefs // Nature. 2001. Vol. 413 (6851). P. 27–30.

Jordan T. H. Composition and development of the continental tectosphere // Nature. 1978. Vol. 274 (5671). P. 544–548.

Jordan T. H. Continents as a chemical boundary layer // Philosophical Transactions of the Royal Society. Lond., 1981. A301. P. 359–373.

Jordan T. H. The continental tectosphere // Review of Geophysics and Space Physics. 1975. Vol. 13. P. 1–12.

Karato S. I. Seismic anisotropy of the Earth's inner core resulting from flow induced by Maxwell stresses // Nature. 1999. Vol. 402 (6764). P. 871–873.

Kazuro Hirahara; Toshiki Ohtaki, Yasuhiro Yoshida. Seismic structure near the

inner core-outer core boundary // Geophys. Res. Lett. American Geophysical Union. 1994. Vol. 51, N 16. P. 157–160.

Keary P., Vine F. J. Global Tectonics. Blackwell Scientific Publ., 1991. 302 p.

Kingma K., Cohen R., Hemley R. Transformation of stishovite to a denser phase at lower-mantle pressures // Nature. 1995. Vol. 374. doi: 10.1038/374243a0.

Kovalenko V. I., Yarmolyuk V. V., Bogatikov O. A. Modern Volcanism in the Earth's Northern Hemisphere and Its Relations with the Evolution of the North Pangaea Modern Supercontinent and with the Spatial Distribution of Hotspots on the Earth: The Hypothesis of Relations between Mantle Plumes and Deep Subduction // Petrology. 2010. Vol. 18, N 7. P. 657–676.

Krebs R. E. The basics of earth science. Greenwood Publishing Company, 2003.

Kuskov O., Kronrod V. Co-sizes of the Earth's and Jupiter's satellites // Icarus. 2001. Vol. 151.

Kustowski B., Ekstrom G., Dziewonski A. M. Anisotropic shear-wave velocity structure of the Earth's mantle: A global model // J. Geophys. Res. 2008. Vol. 113, B06306. doi: 10.1029/2007JB005169.

Kusznir N., Matthews D. H. Deep seismic reflections and the deformational mechanics of the continental lithosphere // Journal of Petrology Special Lithosphere Issue. 1988. P. 63–87.

Kuzmin M. I., Yarmolyuk V. V., Kravchinsky V. A. Phanerozoic hot spot traces and paleogeographic reconstructions of the Siberian continent based on interaction with the African large low shear velocity province // Earth-Science Review. 2010. Vol. 102, N 1–2. P. 29–59.

Labrosse S., Poirier J.-P., Le Mouël J.-L. The age of the inner core // Earth and Planetary Science Letters. 2001. Vol. 190, N 3–4. P. 111–123.

Larson R. L., Kincaid C. Onset of mid-Cretaceous volcanism by elevation of the 670 km thermal boundary layer // Geology. 1996. Vol. 24. P. 551–554.

Lay T., Williams Q., Garnero E. J. The core-mantle boundary layer and deep Earth dynamics // Nature. 1998. Vol. 392. P. 461–468.

Li J., Fei Y. Experimental constraints on core composition // Treatise on Geochemistry. 2nd ed. / eds. H. D. Holland, K. K. Turekian. Oxford : Elsevier, 2014. P. 527–557.

Li Z. X., Zhong S. Supercontinent-superplume coupling, true polar wander and plume mobility: plate dominance in whole-mantle tectonics // Physics of the Earth and Planetary Interiors. 2009. Vol. 176. P. 143–156.

Lindgren W. Metasomatism // Bull. Geol. Soc. Amer. 1925. Vol. 36. P. 1–114.

Liu Q., Gu Y. J. Seismic imaging: From classical to adjoint tomography // Tectonophysics. 2012. Vol. 566–567. P. 31–66. doi: 10.1016/j.tecto.2012.07.006

Lopsided Growth of Earth's Inner Core / M. Monnereau, M. Calvet, L. Margerin, A. Souriau // Science. 2010. Vol. 328 (5981). P. 1014–1017.

Maruyama S., Santosh M., Zhao D. Superplume, supercontinent, and postperovskite: mantle dynamics and anti-plate tectonics on the core–mantle boundary // Gondwana Research. 2007. Vol. 11 (1–2). P. 7–37.

McDonough W. F. Compositional Model for the Earth's Core // The Mantle and Core / ed. by R. W. Carlson. Oxford : Elsevier Ltd., 2005. P. 547–568.

Meissner M. A. Archaean, Proterozoic, and Phanerozoic lithospheres // Continental Mantle / ed. M. A. Menzies. Oxford : Clarendon Press, 1990. P. 67–86.

Meissner R. Rupture, creep, lamellae and crocodiles: happenings in the continental crust // Terra Nova. 1989. Vol. 1. P. 17–28.

Meissner R., Kusznir N. Crustal viscosity and the reflectivity of the lower crust // Annales Geophysicae. 1987. Vol. 5B. P. 365–373.

Meissner R., Matthews D. H., Wever T. The Moho in and around Britain // Annales Geophysicae. 1986. Vol. 4B. P. 659–666.

Melting of Iron at Earth's Inner Core Boundary Based on Fast X-ray Diffraction / S. Anzellini, A. Dewaele, M. Mezouar, P. Loubeyre, G. Morard // Science. 2013. Vol. 340. P. 464–466. Mendelssohn M. J., Price G. D. Computer modelling of a pressure induced phase change in clinoenstatite pyroxenes // Phys. Chem. Minerals. 1997. Vol. 256. P 55–62.

Modelling of thermochemical plumes and implications for the origin of the Siberian traps / N. L. Dobretsov, A. A. Kirdyashkin, A. G. Kirdyashkin, V. A. Vernikovsky, I. N. Gladkov // Lithos. 2008. Vol. 100 (1–4). P. 66–92. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2007.06.025.

Morelli A., Dziewonski A. M. Topography of the core-mantle boundary and lateral heterogeneity of the inner core // Nature. 1987. Vol. 325. P. 678–683.

Morelli A., Dziewonski A., Woodhouse J. Anisotropy of the core inferred from PKIKP travel times // Geophysical Research Letters. 1986. Vol. 13. P. 1545–1548. 10.1029/GL013i013p01545.

Morgan W. J. Deep mantle convection plumes and plate motions // Bull. Am. Assoc. Petroleum Geols. 1972. Vol. 56. P. 203–213.

Multi-Element Reference Samples of Black Shale / L. L. Petrov [et al.] // Geostandards and geoanalytical research. 2004. Vol. 28, N 1. P. 89–102.

Nature of mantle heterogeneity in the North Atlantic: evidence from deep sea drilling / J. Tarney, D. A. Wood, A. D. Saunders, J. R. Cann, J. Varet // Phil. Trans. Roy. Soc. London, 1980. A297. P. 179–202.

New constraints on the delivery of cometary water and nitrogen to Earth from the 15N/14N isotopic ratio / D. Hutsemékers, J. Manfroid, E. Jehin, C. Arpigny // Icarus. 2009. Vol. 204, Is. 1. P. 346–348.

Oganov A. R., Price G. D. Ab initio thermodynamics of MgSiO3 perovskite at high pressures and temperatures // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 122. 124501.

Oganov A., Geoffrey Ii, Scandolo S. Ab initio theory of planetary materials. Zeitschrift Fur Kristallographie // J. Kristallogr. 2005. Vol. 220, N 2–4. 10.1524/zkri.220.5.531.65079.

Oldham R. D. The Constitution of the Interior of the Earth, as Revealed by Earthquakes // Quarterly Journal of the Geological Society. 1906. Vol. 62, N 1-4. P. 456–475.

Ono S., Oganov A. R. In situ observations of phase transition between perovskite and CaIrO3 type phase in MgSiO3 and pyrolitic mantle composition // Earth Planet. Sci. Lett. 2005. Vol. 236. P. 914–932.

Prescher C., Prakapenka V. B. DIOPTAS: A program for reduction of twodimensional X-ray diffraction data and data exploration // High Pressure Res. 2015. Vol. 35(3). P. 223–230, doi: 10.1080/08957959.2015.1059835.

Pressure generation to 25 GPa using a cubic anvil apparatus with a multi-anvil 6-6 assembly / Takaaki Kawazoe, Norimasa Nishiyama, Yu Nishihara, Tetsuo Irifune // High Pressure Research. 2010. Vol. 30, N 1. P. 167–174. doi: 10.1080/08957950903503912.

Primordial metallic melt in the deep mantle / Z. Zhang, S. M. Dorfman, J. Labidi, S. Zhang, M. Li, M. Manga, L. Stixrude, W. F. McDonough, and Q. Williams // Geophys. Res. Lett. 2016. Vol. 43. doi:10. 1002/2016GL068560.

Rapid accretion and early core formation on asteroids and the terrestrial planets from Hf-W chronometry / T. Kleine, C. Munker, K. Mezger, H. Palme // Nature. 2002. Vol. 418. P. 952–955.

Ringwood A. E. Composition and Petrology of the Earth's Mantle. New York : McGraw-Hill, 1975.

Ringwood A. E. Dynamics of subducted lithosphere and implications for basalt petrogenesis // Terra Cognita. 1986. Vol. 6. P. 67–77.

Ringwood A. E. Mantle dynamics and basalt petrogenesis // Tectonophysics. 1985. Vol. 112. P. 17–34.

Ringwood A. E. Phase transformations and differentiation in subducted lithosphere: implications for mantle dynamics, basalt petrogenesis, and crustal evolution // Journal of Geology. 1982. Vol. 90. P. 611–643.

Ringwood A. E. Phase transitions and their bearing on the constitution and dynamics of the mantle // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1991. Vol. 55. P. 2083– 2110.

Ross N. L. Optical absorption spectra of transition zone minerals and implications for radiative heat transport // Physics and Chemistry of the Earth. 1997. Vol. 22. P. 113–118.

Rubey W. W. Geologic History of Sea Water // Geological Society of America. 1951. Vol. 62, N 9. P. 1111–1148.

Rudnick R. L., McLennan S. M., Taylor S. R. Large ion lithophile elements in rocks from high-pressure granulite facies terrains // Geochim. et Cosmochim Acta. 1985. Vol. 49. P. 1645–1655.

Sadowiak P., Wever T., Meissner R. Deep seismic reflectivity patterns in specific tectonic units of Western and Central Europe // Geophysics Journal International. 1991. Vol. 105. P. 45–54.

Shear deformation of polycrystalline wadsleyite up to 2100 K at 14–17 GPa using a rotational Drickamer apparatus (RDA) / T. Kawazoe, S. Karato, J. Ando, Z. Jing, K. Otsuka, J. W. Hustoft // J. Geophys. Res. 2010. Vol. 115, B08208. doi: 10.1029/2009JB007096.

Shen Y., Wolfe C. J., Solomon S. C. Seismological evidence for a mid-mantle discontinuity beneath Hawaii and Iceland // Earth Planet. Sci. Lett. 2003. Vol. 214. P. 143–151.

Siever R. The silica cycle in the Precambrian // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1992. Vol. 56. P. 3265–3272.

Song X., Helmberger D. V. Anisotropy of the Earth's innner core // Geophys. Res. Lett. 1993. Vol. 20. P. 285–288.

Song X., Richards P. Seismological evidence for differential rotation of the Earth's inner core // Nature. 1996. Vol. 382. P 221–224.

Sound velocity of iron-light element compounds and the chemical structure of the inner core / E. Ohtani [et al.]. Fall Meeting of the American Geophysical Union in San Francisco, 2016.

Souriau A., Calvet M. Deep earth structure: The Earth's cores // Treatise on Geophysics 2nd ed. / ed.Schubert G. Oxford : Elsevier, 2015. Vol. 1. P. 725–757.

Steinberger, B., and Torsvik, T. H. A geodynamic model of plumes from the margins of Large Low Shear Velocity Provinces, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 13, 2012. Q01W09, doi:10.1029/2011GC003808.

Stixrude L., Cohen R. E. Constraints on the crystalline structure of the inner core: Mechanical instability of BCC iron at high pressure // Geophysical Research Letters. 1995. Vol. 22, N 2. P. 125–128.

Stixrude L., Wasserman E., Cohen R. Composition and temperature of Earth's inner core // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. 1997. Vol. 102 (B11). P. 24729–24739.

Su W. J., Dziewonski A. M., Jeanloz R. Planet within a planet: rotation of the inner core of Earth // Science. 1996. Vol. 274. P. 1883–1887.

Sun S. S., McDonough W. F. Magmatism in the ocean basins // Geol. Soc. Spec. Publ. 1989. N 42. P. 313–345.

Superplumes: Beyond Plate Tectonics / D. A. Yuen, S. H. Maruyama, S. -I. Karato, B. F. Windley. Springer, 2007. 569 p.

Swanson V. E. Geology and geochemistry of uranium in marine black shales, a review // U. S. Geol. Surv. Prof. Paper. 1961. N 35-C. P. 67–112.

Taylor S. R. Origin and growth of continents // Tectonophysics. 1967. Vol. 4, N 1. P. 17–34.

Taylor S. Ross. Growth of planetary crusts // Tectonophysics. 1989. Vol. 161, N 3–4. P. 147–156.

The Basics of Earth Science (Basics of the Hard Sciences) // Paperback. 2003. 30 Aug

The chemical composition of Earth / C. J. Allegre, J.-P. Poirier, E. Humler, A. W. Hofmann // Earth Planet. Sci. Lett. 1995b. Vol. 134. P. 515–526.

The Chemical-Composition of the Earth / C. J. Allegre, J. P. Poirier, E Humler, A. W Hofmann // Earth and Planetary Science Letters. 1995. 134 (3-4): 515–526.

Treatise on Geochemistry : ebook / ed. by Rudnick R. L. Elsevier Science & Technology, 2003. 702 p.

Treatise on Geochemistry. Vol. 3. 2nd ed. Elsevier Ltd., 2014.

van der Hilst R., Seno T. Effects of relative plate motion on the deep structure and penetration depth of slabs below the Izu-Bonin and Mariana island arcs // Earth and Planetary Science Letters. 1993. Vol. 120. P. 395–407.

Vinnik L., Romanowicz B., Breger L. Anisotropy in the center of the Earth // Geophys. Res. Lett. 1994. Vol. 21. P. 1671–1674.

Walter M. J., Trønnes R. G. Early Earth differentiation // Earth and Planetary Science Letters. 2004. Vol. 225, N 3–4. P. 253–269.

Wang Tao, Song Xiaodong, Xia Han H. Equatorial anisotropy in the inner part of Earth's inner core from autocorrelation of earthquake coda // Nature Geoscience. 2015. Vol. 8 Is. 3. P. 224–227.

Warner M. R. Basalts, water or shear zones in the lower continental crust? // Tectonophysics. 1990. Vol. 173. P. 163–173.

Watts A. B. Isostasy and Flexure of the Lithosphere. Cambridge University Press, 2001. ISBN 0-521-00600-7.

Wever T., Trappe H., Meissner R. Possible relations between crustal reflectivity, crustal age, heat flow and viscosity of the continents // Annales Geophysicae. 1987. 5B. P. 255–266.

Williams J. G., Boggs D. H., Ratcliff J. T. Lunar Fluid Core and Solid-Body Tides36th Annual Lunar and Planetary Science Conference, March 14–18, 2005, in League City, Texas, abstract no.1503.

Wyllie P. J. The Dynamic Earth. London : Wiley, 1971.

Yoshida S. I., Sumita I., Kumazawa M. Growth model of the inner core coupled with the outer core dynamics and the resulting elastic anisotropy // Journal of Geo-physical Research: Solid Earth. 1996. Vol. 101. P. 28085–28103.

Учебное издание

ОБЩАЯ ГЕОХИМИЯ

Издание второе, переработанное и дополненное

Яковлев Дмитрий Анатольевич Радомская Татьяна Александровна Воронцов Александр Александрович Федоров Александр Михайлович Будяк Александр Евгеньевич

ISBN 978-5-9624-1785-1

Редактор *Н. А. Михайлова* Дизайн обложки: *П. О. Ершов*

Подписано в печать 26.12.2019. Формат 60×90 1/16 Усл. печ. л. 18,9. Тираж 180 экз. Заказ 328

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИГУ 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 124 тел. (3952) 52-18-53; e-mail: izdat@lawinstitut.ru