

Г.А.Московский

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ПО ГЕОХИМИИ

Саратов 2008

УДК 550.4
ББК 26.301

Учебное пособие содержит основные сведения по программе курсов «Геохимия» и «Геохимия окружающей среды» для специальностей 011200 – геофизика, 011400 – гидрогеология и инженерная геология, 011500 – геология и геохимия горючих ископаемых, 013600 – геоэкология. Пособие представляет также исходный материал для проведения лабораторных и практических занятий студентов геологического факультета, которым читаются эти курсы. Предлагаемые для решения задачи разработаны по аналитическим материалам научных отчетов Научно-Исследовательского Института Геологии при СГУ (ныне отдел геологии Института Естественных наук СГУ). Анализы выполнялись в спектральной и химической лаборатории НИИГ СГУ.

Рецензент

Изд. СГУ

СОДЕРЖАНИЕ**Раздел 1. ГЕОХИМИЯ ГИПОГЕННЫХ И ГИПЕРГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ****1. ВВЕДЕНИЕ****2. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КЛАССИФИКАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ****3. ЗАКОНЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ.****4. НЕКОТОРЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ТЕРМИНЫ ГЕОХИМИИ.****5. ИЗОМОРФИЗМ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ****6. МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ****7. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ.****8. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КОМЕТ, МЕТЕОРИТОВ, СОЛНЦА И ПЛАНЕТ СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ.****9. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МАНТИИ И ЗЕМНОЙ КОРЫ.****10. ГЕОХИМИЯ АТМОСФЕРЫ****11. ГЕОХИМИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ****12. ГЕОХИМИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ.****13. ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ МЕТАМОРФИЗМА****14. ГЕОХИМИЯ ОКЕАНИЧЕСКИХ ВОД.****15. ГЕОХИМИЯ ГАЛОГЕНЕЗА****16. ГЕОХИМИЯ ГИПЕРГЕНЕЗА.****17. ГЕОХИМИЯ ДИАГЕНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.****18. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ВОДОНОСНЫХ****ГОРИЗОНТАХ****19. ГЕОХИМИЯ БИОСФЕРЫ****20. ГЕОХИМИЯ ЛАНДШАФТОВ****21. ЭЛЕМЕНТЫ ПРИКЛАДНОЙ ГЕОХИМИИ****22. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛЕКЦИЙ ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ :»ГЕОЛОГИЯ НЕФТИ И ГАЗА» И «ГЕОЛОГИЯ».****Раздел 2. ЗАДАЧИ И ТЕСТЫ ПО ГЕОХИМИИ****Раздел 3. ПРИЛОЖЕНИЯ****Раздел 4. ПРОГРАММА КУРСА И СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

Раздел 1. ГЕОХИМИЯ ГИПОГЕННЫХ И ГИПЕРГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

1. ВВЕДЕНИЕ

Геохимия, наука о химическом составе Земли, об истории атомов земного вещества, законах их концентрации и рассеяния. Как самостоятельная научная дисциплина она сложилась лишь к началу двадцатого века. Ее появление как науки связано с именами Ф.Кларка, В.И.Вернадского, В.М.Гольдшмидта, А.Е.Ферсмана.

Становлению геохимии как науки способствовали в числе прочего (В.Ф.Барабанов, 1985): открытие периодического закона Д.И.Менделеевым; успехи в синтезе минералов и в моделировании природных условий минералообразования, создание В.В.Докучаевым и В.И.Вернадским и их учениками генетической минералогии; открытие явления радиоактивности; установление химического состава земной коры; открытие законов квантовой механики; общий прогресс науки и повышение чувствительности старых аналитических методов и разработка новых.

Объекты исследований в геохимии. Объектами исследований в геохимии являются атомы, их изотопы, ионы, молекулы, дисперсионные фазы коллоидов, реликты минералообразующие сред, которые слагают породы, руды, представляют растворенные компоненты поверхностных и поземных вод, поровых растворов, флюидных компонентов расплавов и самих расплавов или захвачены в минералах при их кристаллизации.

Геохимические системы: Геохимические системы можно определить как элементы геологических оболочек Земли, характеризующиеся определенной степенью независимости протекающих в них геохимических процессов. По формам движения материи А.И.Перельман выделяет абиогенные, биогенные и биокосные геохимические системы. Геохимические системы: Земная кора, очаги магматических расплавов, гидросфера, атмосфера, почвы, коры выветривания и др.

Геохимические процессы – физико-химические и биогеохимические процессы, характерные для определенных оболочек Земли или ее частей (геохимических систем) в рамках тех давлений и температур, которые для последних характерны.

Задачи геохимии:

Оценка качественного и количественного распределения химических элементов в космических телах,

Установление закономерностей распределения химических элементов в геосферах Земли, геохимических системах, горных породах и минералах.

Установление парагенезисов химических элементов в геохимических системах.

Анализ поведения химических элементов в геохимических процессах.

Анализ форм нахождения химических элементов в минералах,

Установление поведения и закономерностей распределения химических элементов в биосфере и техносфере.

Решение прикладных задач по поиску различных видов полезных ископаемых.

Методические приемы геохимии. Основные методические приемы геохимии, присущие только ей – литогеохимические, термобарогеохимические, атмогеохимические, биогеохимические. Аналитические методы геохимии: химические, спектральные, хроматографические, рентгено-флюоресцентные, термобарогеохимические (изучение реликтов минералообразующих растворов в минералах) и др.

Приемы обработки и представления геохимической информации. Обработка аналитической информации в геохимии производится, обычно, методами математической статистики, ее компьютерными вариантами в виде программ Statistica, Mathcad, Microsoft Excel и др. Результаты исследований представляются в матричной форме, в виде графиков и карт содержания элементов, профилей, геохимических колонок и в виде колонок геохимического каротажа и др.

Разделы геохимии. Космогеохимия, физическая геохимия, термобарогеохимия, геохимия океанических вод, геохимия галогенеза, геохимия нефти и газа, гидрогеохимия, геохимия окружающей среды, геохимия ландшафтов, геохимия редких элементов и др.

Методология геохимия. Анализ процессов миграции химических элементов (закономерностей и причин его концентрации и рассеяния), анализ закономерностей распределения элементов в геохимических системах

Формы нахождения химических элементов в земной коре. Собственная минеральная форма, изоморфные смеси в минералах, магматические расплавы, включения минеральных сред в минералах, сорбированное состояние, газовые смеси, водные растворы, коллоиды, биогенная форма, состояние рассеяния, техногенные соединения.

Парагенезисы химических элементов: химические элементы, образующие закономерные ассоциации (сообщества), типичные для определенных пород, руд, расплавов, растворов.

2.ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КЛАССИФИКАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В геохимических классификациях элементов учитываются не только свойства элемента, определяющиеся из его положения в периодической системе, но и его поведение в геохимических процессах и с какими элементами образует ассоциации (парагенезисы).

Геохимическая классификация химических элементов по В. М. Гольдшмидту

В основу геохимической классификации химических элементов В.М.Гольдшмидта в 1923 году (табл. 1) положены следующие признаки:

1.Особенности электронного строения атомов и ионов.

2.Положение элементов на кривой атомных объемов (по Л.Мейеру – отношение атомного веса элемента к его удельному весу в твердом состоянии, а для газов – в жидком).

3.Магнитные свойства химических элементов (диамагнитные – медь, серебро, золото; парамагнитные (кислород, титан и др.), ферромагнитные (железо, кобальт).

4.Химическое сродство (с кислородом или серой).

В 1954 году В.М.Гольдшмидтом опубликована классификация химических элементов в том виде, в каком она приведена в таблице 1а.

Таблица 1

Сидерофильные	Литофильные	Халькофильные	Атмофильные
Fe, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Re	O, F, Cl, Br, Si, Al, Li, Na K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ti, Zr и др.	S, Se, Te, As, Sb, Sn, Bi, Pb, Ga, Ge, In, Tl, Zn, Cd, Hg, Cu, Au, Ag, Po	H, He, Ne, Ar, N, Kr, Xe

Таблица 1а

Сидерофильные (железородные)	Халькофильные (сульфидные)		Литофильные (силикатные)	Атмофильные (газы)	Биофильные
	В метеоритах	земные			
Fe, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Re, P, (As), C, Au, Ge, Sn, Mo, (W), (Nb), Ta, (Se), (Te)					

Литофильные элементы концентрируются в мантии и коре Земли, образуя многочисленные соединения в виде оксидов, силикатов или солей кислородсодержащих кислот. В ионном состоянии, у этих элементов, на внешней электронной орбите находится 8 электронов. Элементы находятся на убывающих участках кривой атомных объемов, большинство из них парамагнитны.

Халькофильные элементы характеризуются встречаемостью в земной коре в основном в виде соединений с серой - сульфидных минералов. В ионном состоянии, у этих элементов, на внешней электронной орбите находится 18 электронов. Расположены эти элементы на восходящих участках кривой атомных объемов. Они являются диамагнетиками.

Атмофильные элементы характеризуются тем, что в свободном виде или в форме газообразных соединений концентрируются в газовой оболочке Земли - атмосфере. Эти элементы занимают высокое положение на кривой атомных объемов и они диамагнитны.

Сидерофильные элементы – элементы с достраивающимися электронными оболочками.

Геохимическая классификация химических элементов по В.И. Вернадскому

Геохимическая классификация химических элементов В.И.Вернадского основана на различной способности химических элементов участвовать в природных физических и химических процессах а также в циклических биосферных круговоротах веществ.

I группа благородных (инертных) газов характеризуется неучастием их в главных химических процессах в биосфере Земли. Только в исключительных случаях эти элементы способны образовывать химические соединения.

II группа благородных металлов характеризуется тем, что они почти не образуют химических соединений в земной коре. Для этих элементов характерны сплавы друг с другом, которые образуются и образовались в термодинамических условиях (высокая температура и давление), резко отличных от условий биосферы.

III группа циклических или органогенных элементов - наибольшая по количеству элементов группа. Для элементов этой группы характерны многочисленные обратимые (циклические) химические процессы, часто проходящие при непосредственном участии живой материи. Каждый элемент этой группы дает характерные для определенной геосферы постоянно изменяющиеся соединения.

IV группа рассеянных элементов характеризуется отсутствием или редкостью образуемых ими в природе химических соединений. Для элементов этой группы основная форма нахождения в биосфере - свободные атомы, входящие в виде примесей в кристаллические решетки минералов других элементов.

V группа радиоактивных элементов характеризуется неполным их обращением в природных циклических процессах - часть атомов теряется в результате радиоактивного распада.

VI группа редкоземельных элементов выделена по признаку их тесной взаимной связи и совместного поведения в чрезвычайно различных условиях биосферы.

Таблица 2

Геохимическая классификация химических элементов по В.И.Вернадскому

Группа элементов	Элементы	Число элементов
I. Благородные газы	He, Ne, Ar, Kr, Xe	5
II. Благородные	Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	7

металлы		
III. Циклические элементы	H, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Ba, Hf, W, Re, Hg, Tl, Pb, Bi	44
IV. Рассеянные элементы	Li, Sc, Ga, Br, Rb, Y, Nb, Cs, Ta, In, I	11
V. Радиоактивные элементы	Po, Rn, Ra, Ac, Th, Pa, U	7
VI. Редкоземельные, элементы	La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	15

Другие классификации. Существуют также геохимические классификации химических элементов А.Е.Ферсмана, А.Н.Заварицкого.

А.Е.Ферсман выделил следующие группы химических элементов:

1. Ультраосновных магм: **Cu, Ti, V, Mg, Fe, Co, Ni**, платиноиды.
2. Средних и основных магм (**Na, Ca, Mg, Al, Sr, Ba**).
3. Гранитных пегматитов (**K, Li, Rb, Cs, Sn, TR, U, B, Be** и др.).
4. Нефелин-сиенитовых магм (**Cl, Ti, Zr, TR, Sr** и др.).
5. Сульфидных месторождений (все халькофильные элементы а также **Fe, Co, Ni, Mo, Re**).

Во всех указанных классификациях не исключается попадания одних и тех же элементов в разные группы. Этого недостатка лишена классификация А.Н.Заварицкого, который выделил следующие группы элементов (рис. 1):

1. Элементы горных пород.
2. Инертные газы.
3. Элементы семейства железа.
4. Элементы магматических эманаций.
5. Редкие элементы.
6. Элементы сульфидных руд.
7. Металлоиды- элементы сульфосолей.
8. Тяжелые галоиды.
9. Элементы группы платины.
10. Радиоактивные элементы

	H																
He	Li	Be	B			C	N	O	F								
Ne	Na	Mg	Al	Si	P		S	Cl									
Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Xe	Cs	Ba	Tr	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U											

Рис. 1. Геохимическая классификация химических элементов по А.Н.Заварицкому

А.И.Перельманом предложена классификация химических элементов по особенностям их миграции в ландшафтах (см. раздел «Геохимия гипергенеза»).

В отношении ряда групп химических элементов используются не очень строгие, с точки зрения химии, понятия. К таким группам элементов относятся «Тяжелые металлы», «Токсичные элементы» и др.

Тяжелые металлы. Термин тяжелые металлы связан с высокой относительной массой химических элементов. Это представление связывается, обычно, с их высокой токсичностью. К тяжелым металлам обычно относят цветные металлы с плотностью более 5 г/см^3 . В работах, посвященных проблемам загрязнения окружающей среды, к тяжелым

металлам причисляют более 40 металлов периодической системы с атомной массой более 50 атомных единиц. При этом отнесение их к этой категории обуславливает их высокая токсичность для живых организмов. К таким металлам можно отнести Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Co, Sb, Bi, Hg и др.

Металлы в самородном состоянии и в виде смесей для большей части зоны гипергенеза и биосферы нехарактерны, т.к. свободный кислород способствует их окислению и переходу в другие минеральные виды.

Токсичные химические элементы. Это элементы, оказывающие отрицательное воздействие на процессы в живых организмах, вызывающие в них морфологические и мутационные изменения, а в предельных случаях приводящие к их смерти. К токсичным элементам относятся многие металлы, находящиеся в составе рудных скоплений на месторождениях и химические элементы, поступающие в биосферу в результате техногенеза. Последние, в большинстве своем не включаются в процессы самоочищения. В ходе своей миграции они меняют лишь уровень своего содержания или формы нахождения в том или ином объекте биосферы. Включаясь во все типы миграционных потоков и биологические круговороты, они неизбежно приводят к загрязнению важнейших жизнеобеспечивающих природных сред: воздуха, воды, пищи. Особую опасность представляют миграционные потоки так называемых "тяжелых металлов" (Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Co, Ni и др.). Вследствие очень низких кларков этих элементов в биосфере живые организмы не способны адаптироваться к их высоким концентрациям, поэтому токсичность этих элементов для живых организмов проявляется уже на клеточном уровне, воздействуя на аппарат наследственности (табл. 3, по Е.Ф.Емлину, 1991).

Таблица 3

Токсичность некоторых химических элементов

Элемент	Кларк, %	ПДК		Токсичность
		воздух, мг/м ³	вода, мг/л	
1	2	3	4	5
Медь Cu	$4.7 \cdot 10^{-3}$	0.1	0.01	Соединения меди раздражают слизистые оболочки дыхательных путей и желудочно-кишечного тракта, расстройства нервной системы, почек, печени.
Свинец Pb	$1.6 \cdot 10^{-3}$	0.0007	0.1	Политропный яд, вызывает патологические изменения в нервной системе, в крови и сосудах.
Мышьк As	$1.7 \cdot 10^{-4}$	0.03	0.05	Функциональные расстройства нервной системы, некрозы печени, почек, кишечника, сердца, кожные заболевания, нарушение жирового и углеводородного обмена.
Сурьма Sb	$5.0 \cdot 10^{-5}$	0.2	0.05	Хроническая интоксикация приводит к изменению обмена веществ, к расстройствам нервной системы и патологическим изменениям миокарда.
Кадмий Cd	$1.3 \cdot 10^{-5}$	0.1	0.005	Повышенная смертность от сердечно-сосудистых заболеваний, увеличение числа ОРЗ, поражение нервной системы, сердца, печени, почек, скелетной мускулатуры и костных тканей
Кобальт Co	$1.8 \cdot 10^{-3}$	0.5	0.01	При хроническом воздействии - бронхиты, анемия, гипотония, известны случаи нарушения щитовидной железы; аллерген и канцероген.
Ртуть Hg	$8.3 \cdot 10^{-6}$	0.0003	0.005	Токсична в ионной форме; вызывает ртутную неврастению, поражает центральную и периферическую нервную системы;
Талий Tl	$1.0 \cdot 10^{-4}$	0.01	-	Политропный яд, поражает нервную систему, желудочно-кишечный тракт, вызывает выпадение волос, психические расстройства, полиневриты.

ПДК – предельно-допустимые содержания химических элементов, при которых не происходит патологических изменений в организмах.

3. ЗАКОНЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ.

Содержания химических элементов в геохимических системах или их частях рассматриваются в геохимии как случайные величины, характеристиками которых служат оценки параметров их статистических распределений. Если на содержание химического элемента в системе влияет большое число равновероятных случайных причин, то распределение элемента подчиняется **нормальному закону**, графическим выражением которого служит кривая Гаусса (рис. 1). Нормальному закону обычно подчиняются распределения содержаний макроэлементов в породах. Функциями нормального распределения являются среднее арифметическое, дисперсия и стандартное отклонение, рассчитываемые из результатов анализов (или статистически значимых их выборок) по формулам:

$$\text{Среднее арифметическое} - \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i .$$

$$\text{Дисперсия} - s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 .$$

$$\text{Стандартное отклонение} - \sigma = \sqrt{s^2} .$$

Исходя из чисто математической трактовки нормального закона распределения возможно появление проб с отрицательным содержанием элемента. Это является геологическим абсурдом.

Если на содержание элемента в породе влияет ограниченное количество факторов (например, он концентрируется лишь в одном, редко встречающемся минерале, например золото в шликере), то более вероятным будет его логарифмически-нормальное (логнормальное) распределение (кривая 3 на рис. 1). Некоторую геологическую бессмысленность имеет и логнормальное распределение. Поэтому любая из этих зависимостей не может рассматриваться в качестве теоретического закона, а речь может идти только о практических удобствах их использования.

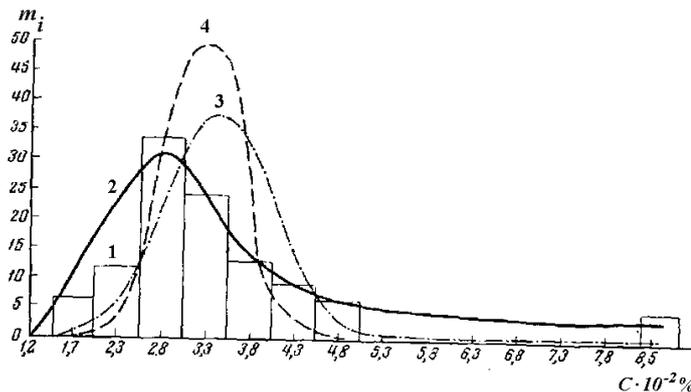


Рис. 2. Сопоставление гистограммы распределения ванадия (1) с выравнивающими кривыми Пирсона I типа (кривая 2), нормального (2), и логнормального (4) распределения в гранитоидах Северного Казахстана (по М.И.Толстому и др., 1965). m_i - количество наблюдений; $C \cdot 10^{-2} \%$ - содержания ванадия.

Кривая нормального распределения имеет колоколообразную форму (кривая 4 на рис. 1) с одним максимумом в точке \bar{X} - среднее и симметрична относительно прямой $X - \bar{X}$ - среднее, а величина \bar{X} - среднего отвечает наиболее часто встречающемуся значению случайной величины X - моде и совпадает также с серединой ранжированного ряда значений, называемой медианой.

4. НЕКОТОРЫЕ ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕОХИМИИ

Ассоциации химических элементов - элементы, характерные для определенных групп пород, руд и минералов.

Парагенетическая ассоциация химических элементов. Химические элементы, характерные для определенной геохимической системы и связанных между собой участием в определенном процессе формирования пород, руд и минералов.

Запрещенная ассоциация химических элементов. Химические элементы, которые по своим свойствам, и условиям миграции не могут присутствовать в продуктах минералообразования данной геохимической системы. Например, платиноиды, хром, никель являются запрещенной ассоциацией для гранитных пегматитов.

Единицы измерения содержаний химических элементов в породах земной коры. При характеристике содержаний элементов в породах и минералах используются такие единицы: весовые проценты, грамм на тонну (что соответствует части на миллион). Содержания химических элементов в водных растворах приводятся в граммах на литр (грамм на кубический дециметр). Кроме того, для растворов могут приводиться *минерализация вод* – общее содержание в воде всех найденных при анализе минеральных веществ в виде граммов или миллиграммов на литр раствора. Для океанических вод обычно приводится *соленость* – суммарное содержание всех растворенных минеральных веществ в 1 кг морской воды, при условии, что бром и йод замещены эквивалентным количеством хлора. Содержание главных ионов в воде приводится обычно в промилле (‰) или в граммах на килограмм, а для малых содержаний элементов (менее 1г/л) – в миллиграммах на литр или в микрограммах на литр в виде степенного выражения (например 10^{-3} г/л).

Кларки (весовые) химических элементов – средние содержания химических элементов в земной коре в массовых процентах. Различают также атомные (в процентах числа атомов) и объемные кларки (в процентах объема электростатических полей атомов).

Кларки элементов в литосфере. Содержание химических элементов в земной коре очень неодинаково. Это видно из того, что содержание самого распространенного элемента кислорода в $1,5 \cdot 10^{15}$ раз больше содержания полония – одного из наименее распространенных элементов. Наиболее распространенными являются элементы с небольшими порядковыми номерами (соответственно с малыми атомными весами). Первые 26 элементов составляют 99,74% всей земной коры. Почти половина земной коры состоит из одного элемента – кислорода. На втором месте стоит кремний (кларк 29,5), на третьем алюминий (8,05). Кларк железа – 4,65, кальция – 2,96, калия – 2,50, натрия – 2,50, магния – 1,87. В геохимии часто употребляется термин «микроэлементы», под которыми подразумеваются элементы, содержащихся в малых количествах. К ним, например, можно отнести очень легкие элементы (литий, бериллий, бор, углерод), радиоактивные элементы (уран, радий, торий и др.), платиноиды, редкоземельные элементы. Элементы с четными порядковыми номерами в земной коре более распространены чем с нечетными. Кларки элементов в литосфере приведены далее в приложении 3.

Содержания элементов в гидросфере. В целом в гидросфере наблюдаются иные, чем в литосфере количественные соотношения элементов. Следует отметить очень низкие содержания в гидросфере таких характерных для литосферы элементов, как Fe (0.000001%), Al (0.000001%), кремний (0.0003%), что связано с крайне низкой растворимостью их соединений в условиях гидросферы.

Кларки концентрации химических элементов – отношения содержаний химических элементов в исследуемых объектах к кларку.

Субкларки. По Г.В.Войткевичу и др., 1983 – это средние содержания химических элементов в различных группах осадочных и магматических пород в весовых процентах.

Ряд кларков концентраций химических элементов в ультраосновных породах:
(субкларки): Ni>Cr>Mg>Co>Fe>Mn>Au>Cd>Cu>F>, W>Be>Fl>...Cs>...Li>R>Rb...>Pb>U>Th.

Ряд кларков концентраций химических элементов в кислых магматических породах (субкларки):
La>Tl>Be>Cl>U>Th>>K,Cs>Rb>Ba>...Li>B>F>Zr>...Mo>Hg>Fs>Mn>Ti...>V>Cu>Cr>Co>Ni

Коэффициент водной миграции химических элементов – отношение содержаний химических элементов в растворе к их содержанию в водовмещающей породе или к кларку.

Талласофильность химических элементов – отношение содержания элемента в океане к его кларку. Наибольшая талласофильность у хлора (111), брома (30).

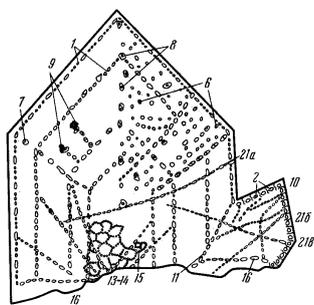
Биофильность химических элементов – представляет собой отношение содержания химических элементов в органическом веществе к его кларку.

Коэффициент (интенсивность) биологического накопления химических элементов (Ах) – частное от деления количества элемента в золе растений на его количество в почве или горной породе (Б.Б.Полынов) или по А.И.Перельману (1989) на концентрацию химических элементов в почве, горной породе или в литосфере (Перельман, 1989). В зависимости от интенсивности накопления элементы относятся к группе биологического накопления (коэффициент больше единицы) или биологического захвата (коэффициент меньше единицы) (рис.11 в разделе 16).

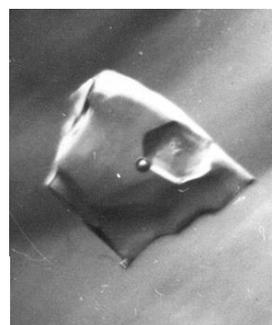
Технофильностью элемента называется отношение его ежегодной добычи к его кларку в литосфере. В принципе можно рассчитать технофильность элемента для отдельной страны, группы стран, всего мира. Естественно, что технофильность элементов - динамический показатель и может резко изменяться во времени. Наибольшей технофильностью обладает **углерод** (уголь, нефть) - $n \cdot 10^{11}$ в связи с его использованием в качестве главного источника энергии для человечества. Меньшее значение имеет использование угля и нефти в качестве сырья для химической и других отраслей промышленности. Химические элементы с резко различными кларками, но сходные в химическом отношении часто имеют близкую технофильность. Например, у железа кларк 4.65% , у марганца - 0.1 % , а технофильность их одинаковая - $6 \cdot 10^7\%$.

Технофильность элементов колеблется в миллионы раз - от $8 \cdot 10^{11}$ у углерода до $1 \cdot 10^3$ у иттрия, но контрасты в кларках элементов составляют многие миллиарды ($n \cdot 10^1$ - $n \cdot 10^{10}$). Следовательно, человеческая деятельность в биосфере приводит к уменьшению геохимической контрастности техносферы по сравнению с биосферой и земной корой.

Геохимические системы включений в минералах. Реликты минералообразующей среды, заключенные в минералах и представляющие жидкие, газовой-жидкие, твердые или твердо-жидко-газовые вакуоли (рис. 3)



А



Б

Рис.3. Включения в минералах.

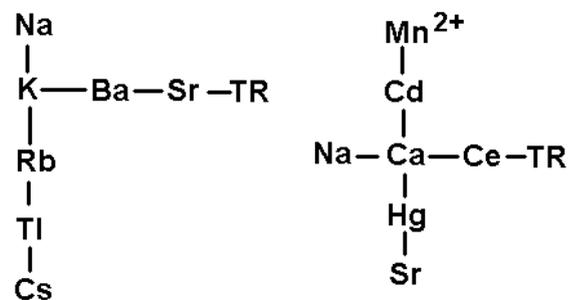
А) Зоны роста с газовой-жидкими включениями в кварце; Б) Твердо-жидкое включение в седиментационном галите (фото).

5. ИЗОМОРФИЗМ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ.

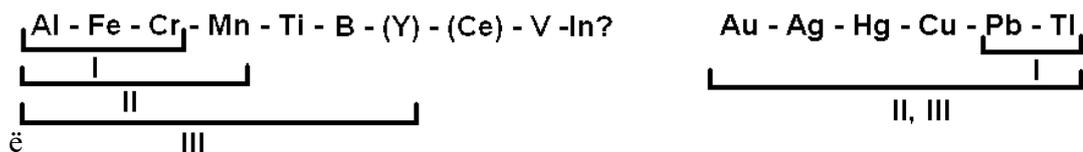
Изоморфизм - способность химических элементов (атомов, ионов или молекул) а также целых блоков кристаллической решетки замещать друг друга в минералах. Это понятие введено в 1819 г. Э.Митчерлихом как сходство внешней кристаллической фазы у веществ родственных по химической формуле и образующих кристаллы переменного состава. Изоморфные смеси называют также твердыми растворами. Эти замещения возможны при условии близости размеров частиц, составляющих кристаллическую решетку (атомов или ионов), тождества знака заряда, относительно близких величин поляризации а также сходство типа их химической формулы, типа химической связи, термодинамических факторов (давления и температуры). Изоморфизм бывает полный (или совершенный) и частичный, изовалентный и гетеровалентный. Примером изовалентного полного изоморфизма является изоморфизм магния и железа в оливинах. Гетеровалентный изоморфизм характерен, например, для минералов группы плагиоклазов. А для калиевых полевых шпатов и альбита в условиях земной поверхности (при невысоких температурах) характерен ограниченный изоморфизм. В тоже время, обладая полным изоморфизмом при высоких температурах, эти минералы, при снижении температуры, выделяются в самостоятельную минеральную фазу. Этот процесс носит название распада твердых растворов.

В.М.Гольдшмидт и А.Е.Ферсман обратили внимание на то, что ион меньшего размера легче замещает ион большего размера (а не наоборот). Точно так же ионы с большим зарядом предпочтительно замещают ионы с более низким зарядом. Связано это с повышением энергии кристаллической решетки. А.Е.Ферсман назвал эти явления полярным изоморфизмом. Максимальное количество элементов, находящихся в минерале в форме изоморфных примесей называю его «изоморфную емкость».

Для наглядного изображения изоморфных связей А.Е.Ферсман предложил составлять «звезды изоморфизма», как например:



В.И.Вернадским типичные изоморфные замещения для кор выветривания, метаморфических и магматических процессов выделены как «изоморфные ряды». Часть из этих рядов приведена ниже.



I – изоморфный ряд элементов кор выветривания; II – изоморфный ряд элементов метаморфических пород; III – изоморфный ряд элементов магматических пород.

6. МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Перемещение химических элементов, приводящее к их концентрации или рассеянию называется миграцией. А.Е.Ферсманом предложено выделять внутренние и внешние факторы химических элементов.

Внутренние факторы миграции химических элементов. Определяются свойствами самих элементов и их соединений. К ним относят: (по В.А.Алексеевко, 1989) электростатические или кристаллизационные свойства ионов (в том числе потенциал Картледжа, энергетические коэффициенты А.Е.Ферсмана), радиусы ионов и атомов, химические и свойства связи соединений, гравитационные и радиоактивные свойства атомов.

Внешние факторы миграции химических элементов. К внешним факторам миграции химических элементов относятся температура, давление среды миграции, кислотность-щелочность среды (рН), окислительно-восстановительный или редокс потенциал (еН), силы природных коллоидных систем, произведение растворимости и др.

Водородный потенциал (рН). Водородный потенциал определяет степень кислотности-щелочности раствора в геохимических системах. Он связан с электролитической диссоциацией воды на ионы H^+ и OH^- , концентрация которых равна, соответственно 10^{-7} и определяется отрицательным логарифмом концентрации ионов водорода. Увеличение концентрации водородных ионов вызывает соответствующее уменьшение концентрации гидроксильных ионов и наоборот. Нейтральный раствор имеет рН 7 при $22^{\circ}C$. Кислые растворы имеют рН от 7 до 1. Соответственно для щелочного раствора рН меняется от 7 до 14.

Водородный потенциал является важным фактором, определяющим миграцию химических элементов во всех геохимических системах. Зависимость миграции глинозема и кремнезема в зависимости от изменения водородного потенциала иллюстрируется на приведенном ниже рис. 4.

Д.С.Коржинский обосновал правило, согласно которому увеличение валовой активности кислот в растворах определяет увеличение относительной активности более слабых оснований по сравнению с более сильными. Таким образом, увеличение кислотности растворов благоприятствует реакциям замещения (метасоматоза), в процессе которых происходит вытеснение сильных оснований более слабыми. Примером подобных реакций является альбитизация калиевых полевых шпатов (вытеснение калия натрием), окварцевание (замещение слабым основанием калия, натрия и даже алюминия) при метасоматических изменениях в гранитах.

Сильнокислые среды реализуются в современных гидротермальных системах, где большую роль играет присутствие кислот, диссоциация которых и приводит к такому результату. Сильнокислые среды реализуются также в зонах окисления сульфидных месторождений и при окислении пиритовых конкреций в осадочных породах. Слабокислые среды (рН – 4-6) в ландшафтах связаны с разложением органического вещества. При этом происходит образование органических кислот и уголекислоты, образующей с водой слабую угольную кислоту. Роль рН в миграции некоторых химических элементов видна из таблицы 4, 5, рис. 4.

Многие химические элементы по А.И.Перельману (1961), подвижны в широком диапазоне рН и могут мигрировать как в кислой, так и в щелочной среде (Li, K, Rb, B, Cs, F, Cl, Br и др.).

Определяется рН экспериментально, но в природных условиях кислотность и щелочность среды можно определять по минералам индикаторам. Так присутствие кальцита говорит о щелочной, в крайнем случае, о нейтральной среде, ярозит и алунит – о кислой. Пирит и сфалерит образуются в слабощелочной среде.

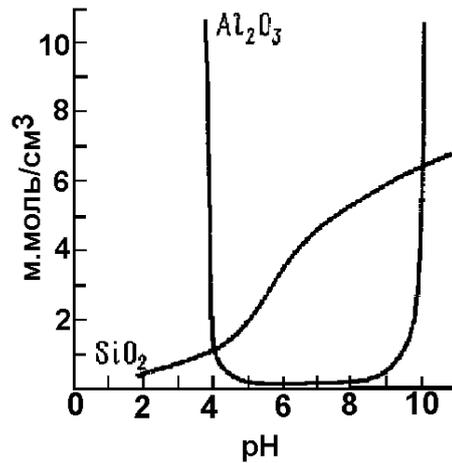


Рис. 4. Влияние pH среды на растворимость кремнезема и глинозема

Таблица 4

Величина водородного потенциала, при котором начинается отложение гидроокислов из разбавленных растворов

Соединение	Величина водородного потенциала
$\text{Ti}(\text{OH})_4$	1,4
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2,4
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	5,5
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	10,5

Кислородный потенциал (Eh) - количественный показатель степени окисленности или восстановленности химических элементов. Он измеряется в вольтах относительно реакции перехода водорода из газообразного состояния в состояние иона, потенциал которой принимается равным нулю. Потенциал определяется наличием в природных водах и поровых растворах химических соединений с переменной валентностью. Окисление и восстановление – процессы изменения валентности в атомах и молекулах веществ, где окисление – потеря электронов атомами, которые окисляются, восстановление – получение электронов. В природе веществом, отдающим положительный заряд, т.е. «снимающим» электрон, очень часто является кислород, а веществом, дающим отрицательный заряд, - водород. Всякая реакция окисления связана с одновременной идущей реакцией восстановления.

Окислителями в природных геохимических системах кроме кислорода могут быть Fe^{3+} , Mn^{4+} , F_2 , Cl_2 , S^0 и др. Восстановителями кроме водорода могут быть Fe^{2+} , Mn^{2+} , S^{2-} , Cr^{3+} , H_2S , органическое вещество, углеводороды и др.

В природных геохимических системах А.И.Перельман предложил различать два типа восстановительных обстановок: восстановительную **сероводородную** с потенциалзадающими компонентами двухвалентной серой и сероводородом (могут присутствовать и сульфиды), и глеевую (или бессероводородную), где потенциалзадающими компонентами являются органические соединения, углеводороды, водород.

В табл.5. приведены данные о поведении некоторых элементов в зависимости от pH и eH среды.

Потенциалзадающие системы водных растворов. Потенциалзадающие системы – системы компонентов, определяющих окислительно-восстановительное состояние

растворов. Таких систем немного: система кислорода, система серы, система водорода, система железа и некоторые формы органического вещества.

Так как железо является наиболее распространенным элементом в земной коре, присутствующим в разных степенях окисления (двух- и трехвалентном), им пользуются в качестве эталона «восстановительной» и «окислительной» среды. Так в присутствии Fe^{2+} в кислом растворе с ним могут сосуществовать Ti^{3+} , Ti^{4+} , V^{3+} , V^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , U^{4+} , U^{6+} и не могут с ним сосуществовать V^{5+} , Cr^{6+} , Mn^{4+} , Ni^{3+} . В то же время с Fe^{3+} в кислом растворе могут быть Ti^{4+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Ni^{2+} , Ni^{3+} , U^{6+} . Показателями окислительно-восстановительных условий на стадии седиментации и диагенеза осадочных пород являются также железистые минералы. Показателем восстановительной обстановки, например, является пирит, слабовосстановительной – сидерит, окислительной – гидроокислы железа.

Метастабильные окислительно-восстановительные системы. Иногда в водной среде могут быть обнаружены компоненты нескольких окислительно-восстановительных систем (например, кислород, закисное железо и даже сульфидная сера. Такое состояние среды определяется как метастабильное.

Критерии окислительной геохимической обстановки. В областях современного вулканизма наиболее интенсивным источником окисления служат газообразные фтор и хлор – наиболее сильные окислители. Вне областей современного вулканизма важнейшим окислителем является свободный кислород, содержание которого в природных водах колеблется от 0,1 до 15 мг/л. В подземных газодонных растворах верхней части зоны гипергенеза величина окислительно-восстановительного потенциала изменяется в зависимости от содержания свободного кислорода. За верхнюю границу резко окислительной среды водных растворов, т.е. интенсивного окисления водовмещающих пород и минералов, в общем виде можно принять следующие показатели: $E_h = +1000$ мВ при $\text{pH} < 3$ и максимальном содержании свободного кислорода около 15 мг/л. Нижняя граница резкоокислительной обстановки водных растворов условно определяется следующими показателями: E_h около +250 мВ при $\text{pH} 5,5\text{—}8,5$; среднее содержание свободного кислорода около 3 мг/л. Слабоокислительная обстановка водных растворов с pH около 5,5 в общем виде ограничивается величиной E_h от +250 до +100 мВ. В этой среде среднее содержание свободного кислорода примерно от 3 до 0,1 мг/л (по Тимофееву П.П. и др., 1989)

Критерии переходной (окислительно-восстановительной) геохимической обстановки. Формирование переходной геохимической обстановки в подземной гидросфере происходит в результате постепенного снижения содержания свободного кислорода, расходуемого на окисление органического вещества и сульфидов.

В переходной обстановке с появлением в подземных водных растворах общего сероводорода или водорода наблюдается смена окислительных условий восстановительными. Однако при незначительных концентрациях в растворе сероводорода (до 10 мг/л) или водорода (до 2 мг/л) геохимическая среда характеризуется положительными значениями E_h (примерно в пределах от +100 до 0 мВ при $\text{pH} 5,5\text{—}8,5$ и содержанием свободного кислорода менее 1 мг/л (обычно 0,1—0,5 мг/л). В этих условиях в подземных водных растворах отсутствуют ярко выраженные окислители и восстановители. Здесь преобладает относительно устойчивый режим с переменным небольшим содержанием в водном растворе растворенных кислорода, сероводорода и водорода (до полного отсутствия). В подземных водных растворах, характеризующихся нейтральной (бескислородной) обстановкой рудообразующие элементы находятся преимущественно в форме комплексных карбонатов.

Только растворенный азот (воздушного происхождения или остаточный продукт биохимического разложения органического вещества) сохраняется в межпластовых водных растворах. Как малоактивный газ азот служит показателем

нейтральности геохимической среды и определенных геохимических процессов. Таковы, например, азотные безметановые пластовые рассолы, вскрытые скважинами в рифейских, девонских и каменноугольных отложениях Русской плиты (Московская синеклиза), где до сих пор не встречены промышленные скопления углеводородов; по-видимому, углеводороды в прошлом были, но выделились в процессе миграции газодонных растворов или окислились до состояния смол и асфальтенов (по Тимофееву П.П. и др., 1989).

Критериями восстановительной обстановки является то, что подземные газодонные растворы содержат соединения металлов в низших валентностях: Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{4+} , V^{4+} , U^{4+} и общий сероводород (сумма $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-}$) и водород в различных концентрациях.

Наблюдения показывают, что восстановительная обстановка в тектонических депрессиях делится на четыре подтипа (Щербаков, 1968): слабовосстановительный, умеренно-восстановительный, резковосстановительный и исключительно восстановительный. Такое подразделение вытекает из существующих геохимических закономерностей поведения Fe, Mn, V, U и других элементов с переменной валентностью в бескислородных или обогащенных общим сероводородом водных растворах.

Таблица 4

Поведение различных ионов в морской воде в зависимости от Eh и pH среды (по Г.В.Войткевичу, В.В.Закруткину, 1976)

Ион	Зависимость от Eh	Зависимость от pH	Ион	Зависимость от Eh	Зависимость от pH
Na^+	-	-	OH^-	-	+
K^+	-	-	Fe^{2+}	+	-
Ca^{2+}	-	-	Fe^{3+}	+	-
Mg^{2+}	-	-	Mn^{2+}	+	-
Cl^-	-	-	Mn^{3+}	+	-
Br^-	-	-	Mn^{4+}	+	-
I^-	-	-	S^{2-}	+	+
CO_3^{2-}	-	+	SO_4^{2-}		+
PO_4^{3-}	-	+			

Знак плюс указывает на зависимость, а знак минус - на отсутствие зависимости

Произведение растворимости. Произведение молярных концентраций ионов минерала в его насыщенном растворе есть величина постоянная, именуемая произведением растворимости (ПР). Она является важной характеристикой минералов и является постоянной величиной для данной температуры и давления. Например в растворе, насыщенном CaF_2 при температуре 25°C ПР равно $10^{-9,8}$, т.е. $[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 10^{-9,8}$. Рост концентрации одного компонента будет вызывать соответствующее уменьшение концентрации другого (например, если содержание ионов кальция уменьшится в 4 раза, концентрация фтора увеличится в два раза). К хорошо растворимым веществам правило произведения растворимости количественно неприменимо. Им можно пользоваться при растворимости минерала в воде менее 0,01 моль/литр (примерно грамм на литр). Из соединений, имеющих один и тот же катион, последовательность отложения из раствора определяется ПР.

Коллоидное состояние вещества. Если в какой-либо среде в виде мелких частиц распределено другое вещество, то такая система называется дисперсной. Коллоидными называют гетерогенные системы, состоящие из дисперсной среды (в земной коре – вода) и дисперсной фазы – частиц вещества размером 0,1 – 1 мкм, обладающих зарядом. Их называют также золями. В зоне гипергенеза, в районах с влажным климатом большая часть железа, алюминия, марганца, мышьяка, циркония, молибдена и др. мигрирует в

коллоидной форме. Медь, свинец, цинк, никель также, частично, мигрируют в коллоидной форме. Положительно заряжены коллоидные частицы – гидраты окисей алюминия, железа, хрома, титана, тория, циркония; отрицательно заряженными являются частицы кремнезема, гидроокиси ванадия, марганца, сульфиды, гумусовые коллоиды. Коллоидные частицы обладают огромным числом ненасыщенных валентных связей, это способствует поглощению ими из ненасыщенных растворов ионов посторонних веществ, понижающих их удельную поверхностную энергию. Это явление называется **адсорбцией**, когда речь идет о поверхностном поглощении, или **абсорбцией**, когда вещество проникает и внутрь коллоида. Обычно эти явления объединяют общим понятием «**сорбции**». Процессы сорбции являются важным фактором концентрации химических элементов. Для коллоидных частиц разного состава, имеющих, кроме того, разные заряды, возможно соосаждение. Так, например, вместе с положительными заряженными коллоидными частицами гидроокислов железа могут осаждаться окислы марганца и гидроокислы урана.

Под влиянием повышения температуры, роста концентрации солей и др., дисперсные частицы могут терять заряд и происходит их выпадение (коагуляция) с образованием гелей. Основными причинами коагуляции (перехода гидрозолей в гидрогели) являются

- а) наличие в растворе электролитов (Na^+ , Ca^{+2} , $(\text{SO}_4)^{-2}$) и др.
- б) смешение зольей противоположно заряженных коллоидов.

Явление обратное коагуляции называется пептизация, когда под влиянием определенных электролитов коагель переходит обратно в золь.

Кроме хорошо выраженных минеральных коллоидов (например гидроокислов железа, алюминия и др.) в гипергенных условиях имеется большое количество непостоянных, очень сложных систем содержащих коллоиды: почвы, илы, глины, сапропели, килы, асфальты.

Коллоидные системы играют большую роль при миграции химических элементов и в гидротермальных растворах. Так растворимость сульфидов тяжелых металлов в коллоидных растворах во много раз превышает их растворимость в истинных растворах.

Геохимические типы вод в земной коре

Кислородные воды формируются в условиях доступа к ним кислорода, поэтому для них характерна резко окислительная обстановка. Такие воды обычно образуются на поверхности или в трещиноватой зоне земной коры.

Глеевые воды формируются при резко выраженном недостатке в них кислорода. Это происходит, если доступ кислорода в нижние слои почв затруднен (вечная мерзлота, заболачивание). В результате деятельности анаэробных бактерий происходит восстановление многих химических элементов и образуются ионы и химические соединения с ярко выраженными восстановительными свойствами (Fe^{2+} , H_2S , NH_3).

Сильнокислая среда ($\text{pH} < 3$) кислородных вод связана с наличием в них свободной серной кислоты H_2SO_4 , образующейся в результате окисления сульфидных минералов:
 $\text{MeS} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MeSO}_4$ Воды сильнокислого класса распространены сравнительно мало. Они известны в районах сульфидных месторождений, где окисление сульфидов, в первую очередь пирита, приводит к формированию сернокислых вод, имеющих не только низкий pH, но и обогащенных металлами. В таких районах встречаются сернокислые ("купоросные") озера. Одно из подобных озер расположено вблизи Гайского медноколчеданного месторождения на Южном Урале.

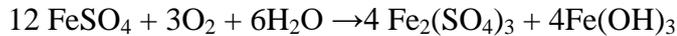
Область циркуляции приповерхностных вод в районах сульфидных месторождений разделяется на 3 зоны (рис. 5). Верхняя зона аэрации или просачивания характеризуется насыщенностью кислородом и углекислотой. Ниже расположена зона активного водообмена с существенно меньшим количеством растворенного кислорода. Еще ниже находится зона застойных вод, практически не содержащих свободного кислорода.

В зоне окисления сульфидных руд отмечаются следующие минеральные подзоны (рис.5.):

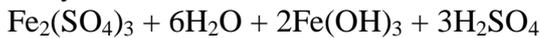
1. Железная шляпа;
2. Подзоны кварц-ярзитовой и кварц-баритово-колчеданной сыпучки,
3. Подзона богатых окисленных руд;
4. Подзона первичных сульфидных руд.

В зонах водообмена и просачивания реализуется сильно кислая среда.

В качестве примера возникновения сильноокислой среды в этих зонах можно привести реакцию окисления пирита: $2\text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$



Сульфат железа как соль слабого основания и сильной кислоты легко поддается гидролизу:



Образование лимонита, конечного продукта этих реакций, при которых OH^- заимствуется из порового раствора, приводит к нарушению соотношения H^+ и OH^- в растворе в пользу ионов водорода и возникновению ореола с сильно кислой средой.

Сернокислые ручьи и речки характерны и для районов некоторых угольных шахт. Они связаны с водоотливом шахтных вод и подотвальными водами, кислотность которых связана с окислением содержащегося в угле пирита.

В районах современного вулканизма (Курилы, Япония, Индонезия) формируются сильноокислые термальные подземные воды, а в местах их выхода на поверхность - кислые реки. Кислотность таких вод связана с растворением в них хлористого водорода и других вулканических газов.

Парагенезисы сульфидов и продуктов их окисления в зависимости от Eh и pH среды приведены на рис. 6.

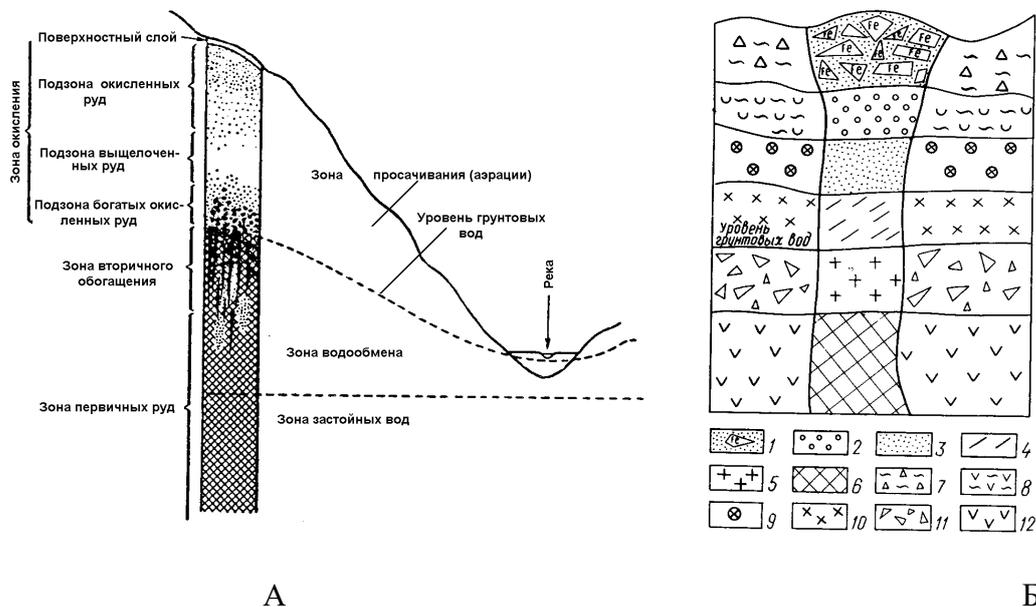
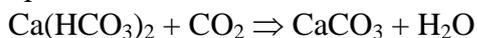


Рис. 5. А) Схема соотношения измененной части рудного тела и зон циркуляции приповерхностных вод. Б) Схематический разрез зоны окисления сульфидного месторождения и вмещающих алюмосиликатных пород.

1- железная шляпа, 2 – кварц-ярзитовая сыпучка, 3 – кварц-барит-колчеданная сыпучка, 4 – богатые окисленные руды, 5 – подзона вторичного сульфидного обогащения, 6 – первичные сульфидные руды, 7-11 подзоны (латеритно-каолинитовая, 8 – гидрослюдисто-каолинитовая, 9 - каолинит-гидрослюдистая, 10 - гидрослюдистая, 11 – дресвяно-щебенистая), 12 – коренные материнские породы.

Кислые и слабокислые воды (pH = 3 - 6.5) связаны с растворенной в воде угольной кислотой: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$, а также с органическими кислотами (гумусовые и фульвокислоты), образующимися при неполной минерализации отмершего растительного вещества.

Нейтральные и слабощелочные воды (pH = 6.5 - 8) связаны с избытком иона кальция, нейтрализующего (связывающего в нерастворимые соединения) угольную кислоту и органические кислоты:



Сильнощелочные воды (pH > 8) образуются при наличии в них карбоната натрия (сода), который в результате реакции гидролиза формирует щелочную среду:

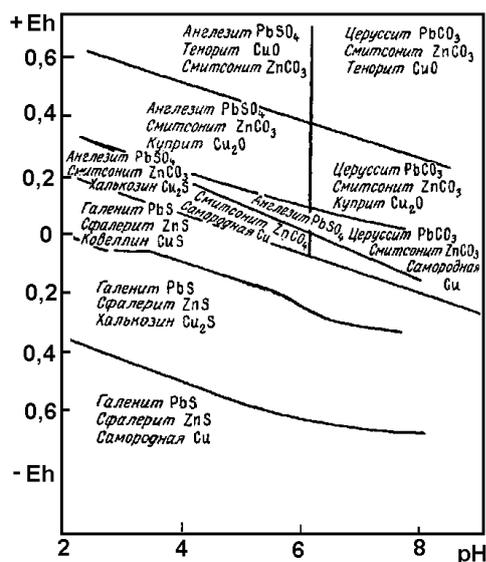
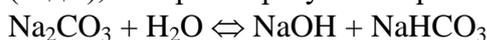


Рис. 6. Сводная диаграмма устойчивости парагенезисов групп рудных сульфидов и продуктов их окисления при 25⁰С.

7.ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ

Геохимические барьеры по А.И.Перельману – участки земной коры, в пределах которых происходит резкое падение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрирование. На геохимических барьерах образуются рудные и безрудные аномалии. Согласно современным представлениям, различают следующие геохимические барьеры природные и техногенные. Среди этих двух типов выделяют механические, физико-химические, биогеохимические. По особенностям строения различают также двойные, горизонтальные, вертикальные, подвижные геохимические барьеры. Перельманом выделяется несколько разновидностей физико-химических геохимических барьеров:

Кислородный геохимический барьер (тип А) характеризуется проявлением окислительной обстановки из-за наличия большого количества свободного кислорода. Интенсивность всех окислительных процессов резко возрастает.

Сульфидный геохимический барьер (тип В) характеризуется наличием большого количества сероводорода H_2S и, как следствие, появлением в водах анионов гидросульфида HS^- и сульфида S^{2-} .

Глеевый геохимический барьер (тип С) характеризуется сменой окислительной обстановки на восстановительную. Идут процессы восстановления элементов до низших степеней окисления.

Щелочной геохимический барьер (тип D) характеризуется изменением среды в сторону снижения концентрации ионов водорода (увеличение pH среды). Идут процессы образования нерастворимых гидроксидов и карбонатов металлов.

Кислотный геохимический барьер (тип E) характеризуется изменением среды в сторону увеличения концентрации ионов водорода (снижение pH среды). Идут процессы образования малорастворимых кислот и солей.

Испарительный геохимический барьер (тип F) характеризуется увеличением концентрации анионов и катионов в растворе вследствие процесса испарения воды. Происходит кристаллизация и осаждение солей из-за уменьшения их растворимости.

Термодинамический геохимический барьер (тип H) характеризуется концентрированием химических элементов в результате резкого изменения температуры и давления. Наиболее хорошо такой тип геохимического барьера изучен для явлений понижения давления в водах, содержащих уголекислоту H_2CO_3 .

Техногенные геохимические барьеры – участки ноосферы, в которых происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и как следствие их концентрация, являющиеся следствием хозяйственной деятельности человечества.

Примеры некоторых типов геохимических барьеров.

Кислородный барьер. Кислородные барьеры встречаются в лесных ландшафтах влажного климата. Большое количество растительного опада и недостаток кислорода в поверхностных и подземных водах приводит к образованию кислых глеевых вод. Они интенсивно выщелачивают из подстилающих пород химические элементы, в том числе - железо и марганец. Вследствие восстановительной обстановки железо и марганец в этих водах находятся в низших степенях окисления (Fe^{+2} и Mn^{+2}). Там, где такие воды выходят на земную поверхность, в результате растворения в них кислорода возникает окислительная обстановка. Катионы Fe^{+2} , Mn^{+2} окисляются с образованием нерастворимых в воде гидроксидов: С кислородным барьером связано образования месторождений самородной серы в участках разгрузки сероводородных вод (рис. 7).

Сульфидный геохимический барьер возникает в местах, где кислородные или глеевые воды на пути своего движения встречают сероводородную обстановку. Образование сероводорода H_2S в основном связано с деятельностью анаэробных бактерий, которые отнимают у ионов сульфата кислород, восстанавливая серу. Сероводородные барьеры имеют большое практическое значение, т.к. на них образуются месторождения меди, урана, селена и других элементов. Если на возвышенности располагаются рудные тела или минералы, содержащие сульфиды железа, меди и др. металлов, то окисление этих минералов приводит к образованию кислых грунтовых вод, содержащих свободную серную кислоту и сульфаты металлов. У подножия склона, в болотной среде, в анаэробной обстановке, происходит бактериальное восстановление ионов сульфата до сульфида. Так, в краевой зоне болота возникает сульфидный геохимический барьер. Сульфидный геохимический барьер возникает также и в зоне застойных вод в сульфидных месторождениях.

Щелочные барьеры. В районах влажного климата, на контакте магматических пород с известняками образуются геохимические барьеры типа D2 или D6 (рис.8). Разложение органических остатков в почвах приводит к образованию кислых кислородных или глеевых вод, которые выщелачивают многие химические элементы из пород или окисляющихся рудных тел (Mn, Co, Ni, Fe, Cu, Be и т.д.). На контакте с известняками возникает щелочной барьер (нейтрализация кислот) и идет образование нерастворимых гидроксидов элементов (рН осаждения гидроксидов металлов меньше 7).

Восстановительные глеевые барьеры (связанные с присутствием в породах большого количества органического вещества могут определять образование инфильтрационных месторождений урана (рис. 9).

Существование геохимических барьеров в толщах карбонатно-сульфатных толщ определяет образование стратифицированных месторождений меди, цинка и др. (рис. 10).

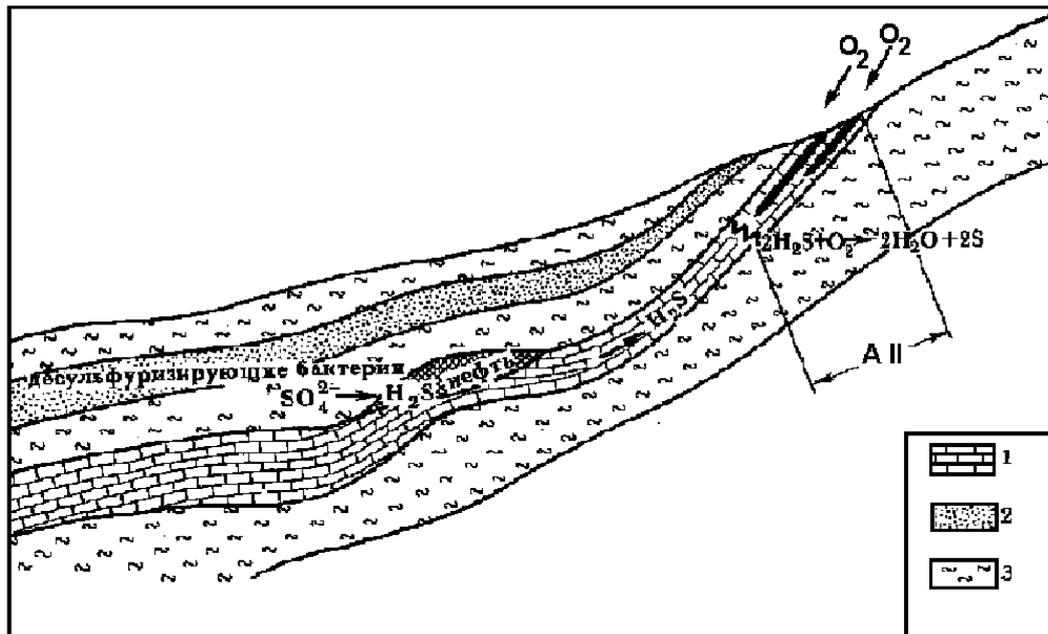


Рис. 7. Кислородный барьер на участке разгрузки сероводородных вод (А II).
1 – водонепроницаемые известняки, 2 – песчаники, 3 – водоупорные глины.

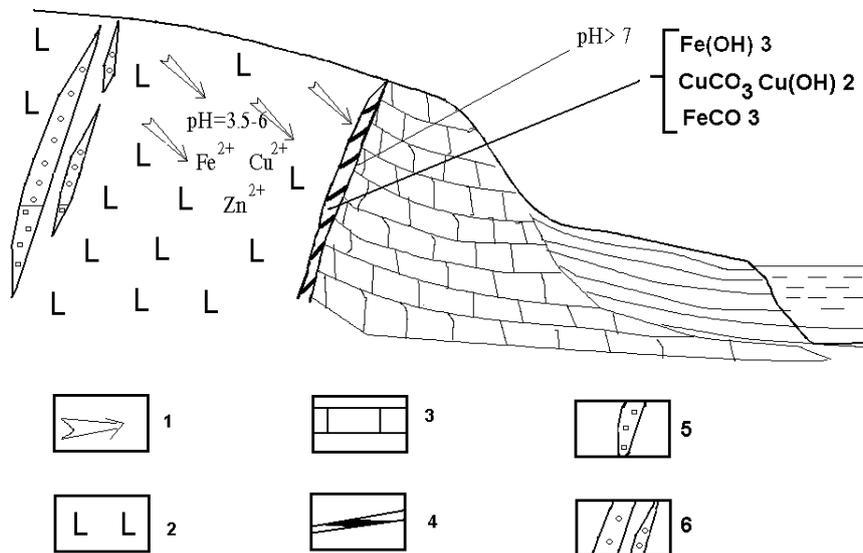


Рис. 8. Щелочной геохимический барьер на контакте известняковой толщи.

1 – направление движения кислых грунтовых вод, 2 – магматические породы, 3 – известняки, 4 – участки образования вторичной минерализации в области щелочного геохимического барьера, 5 – зона окисления сульфидного рудного тела, 6 – сульфидные руды.

Методы определения температур минералообразования и состава минералообразующих растворов

Минералогические термометры

Вхождение изоморфных примесей в минералу зависит, как известно от температуры. На этой основе были разработаны полевошпатовый термометр Т.В.Барта, плагиоклаз-роговообманковые, биотит-гранатовые термометры. Максимальные температуры погружения пород и их преобразования при катагенезе определяются по отражательной способности витринита.

Метод гомогенизации

В настоящее время газowo-жидкие включения в минералах (как реликты минералообразующих сред) широко используются для определения температуры минералообразования. Наибольшее распространение получил метод гомогенизации. Впервые гомогенизация включений была выполнена Сорби в 1857 г. Теоретические основы этого метода и техника его выполнения были затем разработаны Н. П. Ермаковым (1950).

Метод гомогенизации состоит в том, что для определения температуры минералообразования газowo-жидкие включения переводятся путем их нагревания из гетерогенного состояния в гомогенное. При этом температура гомогенизации включения принимается за минимальную температуру его консервации минералом-«хозяином», т. е. за температуру образования минерала или зоны минерала, в которой находится данное включение.

Микропорция раствора в момент ее захвата и консервации минералом-«хозяином» представляла собой герметически замкнутую гомогенную систему (включение), имеющую ту же температуру что и раствор, из которого происходит кристаллизация данного минерала. По законам физической химии после консервации этой микропорции раствора и при охлаждении минерала плотность раствора увеличивается, а его объем уменьшается. В связи с тем, что общий объем образовавшейся вакуоли практически не изменяется или это изменение очень незначительно, а объем раствора уменьшается, внутри вакуоли образуется свободное пространство, заполняемое газовой фазой (образуется газовый пузырек). Таким образом, включение становится двухфазовым — гетерогенным.

Если же минерал с включением, имеющим объем газовой фазы менее 50% объема вакуоли, нагреть, то при повышении температуры объем жидкого раствора во включении будет постепенно увеличиваться, а объем газовой фазы постепенно уменьшаться до того момента, когда весь объем вакуоли будет заполнен только жидкой фазой. Газовый пузырек исчезнет, и включение гомогенизируется в жидкую фазу. Температура, при которой произойдет гомогенизация, будет несколько ниже той температуры, при которой произошла консервация капли раствора, т. е. температуры, при которой шла кристаллизация данной части кристалла. В связи с этим температура гомогенизации включения принимается за минимальную температуру кристаллизации данной части (зоны) кристалла.

Криометрия

Криометрия — это метод исследования газowo-жидких включений в области отрицательных температур при охлаждении препаратов различными способами. Включения являются замкнутыми многокомпонентными микросистемами, имеющими при комнатной температуре различное агрегатное состояние. Охлаждение включений ниже комнатной температуры вызывает разнообразные изменения внутри этих микросистем. Во включениях происходят физико-химические процессы и явления, исследования которых дают дополнительную информацию о минералообразующих растворах, в том числе о их составе.

Декрепитация

Метод термозвукового анализа (декрепитации) минералов был предложен в 1948 г. Скоттом. С помощью стетоскопа Скотт на слух определял растрескивание гидротермальных минералов при нагревании. По наблюдениям Скотта, растрескивание наступало после заполнения двухфазового жидкого включения одной жидкой фазой. Таким образом, метод декрепитации представляет собой особый вид фиксации температуры перехода газовой-жидкой включения из гетерогенного состояния в гомогенное. Температура, при которой восстанавливается однородная фаза при нагревании минерала, принимается в методе гомогенизации за минимальную температуру образования минерала. При декрепитации температура, при которой начинается массовый разрыв включений (увеличивается частота растрескивания), принималась за температуру образования изучаемого минерала. Однако последующие работы и наблюдения внесли ряд ограничений в возможности использования этого метода для установления температур образования минералов.

8. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗЕМНОЙ КОРЫ

Химический состав Земли, метеоритного вещества и других объектов ближнего космоса. Кометы – небесные тела Солнечной системы движутся по вытянутым эллиптическим орбитам. Кометы представляют собой ледяные тела, которые под влиянием лучей солнца выбрасывают из ядра этого небесного тела газы и пыль. Кометы содержат нейтральные молекулы C_2 , C_3 , CN , CH , OH , NH , NH_2 а также CO , N_2^+ , CH^+ и атомы H , O , Na и др.

Солнце – желтый карлик – типичная звезда Галактики. Основу массы Солнца составляет водород (94%) и гелий (5,9%). Относительно содержания водорода в химическом составе Солнца установлены Li ($4 \cdot 10^{-12}$), C ($3,7 \cdot 10^{-4}$), O ($6,8 \cdot 10^{-4}$), U ($4 \cdot 10^{-12}$) и другие элементы (их количество приведено в табл. Приложений).

Метеориты. Метеориты представляют собой обломки космической материи, периодически достигающие поверхности Земли. В настоящее время различают три основных типа метеоритов: железные (сидериты), состоящие на 98% из никелистого железа и рассеянных зерен силикатов и других минералов, железокремнистые (сидеролиты) и каменные (аэролиты), состоящие из таких силикатов как пироксены, оливины. В составе метеоритов выделяются три фазы: железоникелевая, или металлическая, сульфидная, или троилитовая, и каменная, или силикатная. Содержание некоторых химических элементов в этих фазах приведено ниже в табл. 5. Для метеоритов характерным является присутствие кроме известных на Земле минералов и таких, которые не встречаются в земных условиях как осборнит (TiN), лауренсит ($FeCl_2$), фарингтонит ($Mg(PO_4)_2$), ольдгамит (CaS), юреит ($NaCrSi_2O_6$) и др. В метеоритах, называемых углистыми хондритами, обнаружено углистое органическое вещество, в котором установлены парафиновые углеводородные молекулы.

Основу метеоритов по химическому составу составляют Al , Fe , Ca , O , Si , Mg , Ni , S , Ga . В метеоритах присутствуют благородные металлы (г/т) – Pt -20, Pd -10, Ru – 10, Ir -5, Rh – 5, Au – 5, Ag – 5, Os -3. В сульфидной части метеоритов присутствуют больше чем в земных аналогах Se , As , Te , Sb и меньше – Ni , Cu , Zn , Co , Pb .

Таблица 5

Средний состав метеоритного вещества

Элемент	Металлическая фаза	Сульфидная фаза	Силикатная фаза	Средний состав
O	-		43,12	32,3
Fe	90,78	61,1	13,23	28,8

Si			21,61	16,3
Mg			16,62	12,3
S		34,3	-	2,12
Ni	8,59	2,88	0,39	1,57
Al			1,83	1,38
Na			0,82	0,60
Cr		0,12	0,36	0,34

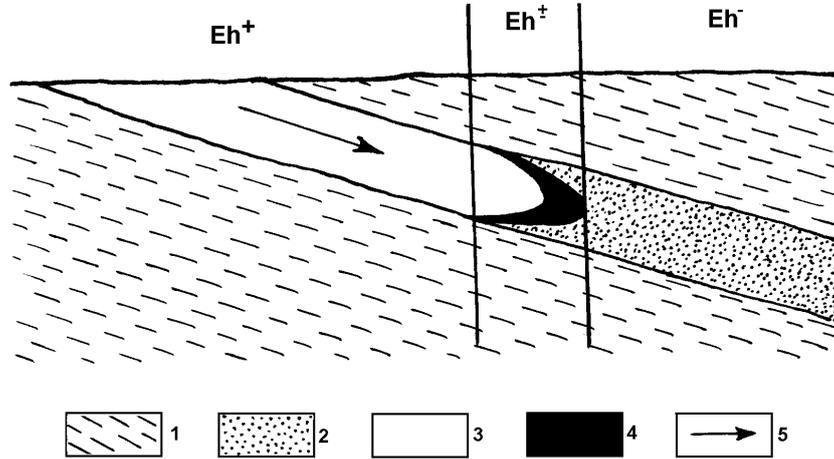


Рис.9. Отложение урановых руд на восстановительном геохимическом барьере.

1 - вмещающие породы, 3 – зона пластового окисления, 2 – неизменные песчано-алевритовые отложения с содержанием урана незначительно отличающемся от кларковых, 4 урановые руды, 5 движение метеорных вод.

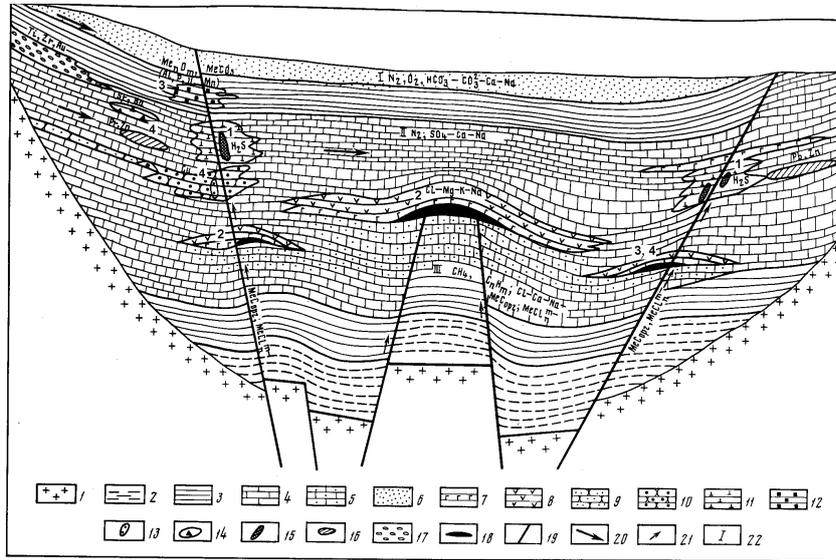


Рис. 10. Геохимические барьеры в участках образования стратифицированных сульфидных руд (сероводородные - 1, сульфатные 2, кислородные – 3 и карбонатно-органогенные - 4), по Г.А.Голевой (1985).

1 – кристаллические породы фундамента, 2 гидрослюды, 3 глинистые отложения, 4 – карбонатные породы, 5 – нефтеносные породы, 6 – песчаные отложения, 7 – гипс-ангидритовые породы, 8 – соленосные отложения, 9 – песчаники, 10 – медистые

песчаники, 11 – эпигенетические доломиты, 12- 18 месторождения: 12 – бокситы, фосфориты, ванадиевые и марганцевые и до.. 13 – секущие медные жильные, 14 - целестиновые и баритовые, 15 секущие свинцово-цинковые, 16 – пологозалегающие свинцово-цинковые, 17 – россыпи, 18 – нефтяные, 19 – разломы 20 – направления движения грунтовых и пластовых вод, 21 направление движения металлоносных рассолов, 22 – гидрохимические зоны.

Луна. Благодаря полетам космических станций Аполлон 11, 12, 14-17 и автоматических станций Луна 16 и Луна 17, с помощью которых получены образцы лунных пород, мы можем совершенно определенно говорить о составе лунных пород (табл.). Первые исследования лунных пород показали, что образцы, отобранные из районов лунных «морей» более всего согласуются с составом метеоритов полевошпатовых ахондритов. По сравнению с земной корой в лунных породах обнаружены повышенные содержания железа, титана, церия, циркония, редких земель. Состав лунных пород показывает на высокотемпературные условия их образования.

Таблица 6

Окислы	Аполлон 11, район моря Спокойствия	Аполлон 14, район Кратера Фра-Мауро	Базальты Тихого океана
SiO ₂	42,10	48,3	50,29
TiO ₂	7,83	1,88	3,03
Al ₂ O ₃	13,71	17,13	12,92
FeO	15,75	10,06	9,77
MgO	7,90	9,37	8,07
CaO	12,00	10,53	10,84
Na ₂ O	0,45	0,66	2,26
K ₂ O	0,14	0,57	0,46
MnO	0,21	0,13	0,14
P ₂ O ₅	0,13	0,50	0,36
Cr ₂ O ₃	0,29	0,18	-

Средний химический состав земной коры.

Первые попытки определения среднего состава земной коры были сделаны англичанином Филипсом (1815). Но первая обстоятельная работа по определению среднего химического состава земной коры была выполнена американским химиком Ф.В.Кларком, который в 1889 г. опубликовал среднее содержание 10 химических элементов в 10-ти мильной толщине земной коры, включая и гидросферу и атмосферу (O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti, P). Позднее, в 1924 году более точные данные о 50 элементах.

По предложению А.Е.Ферсмана, среднее содержание элемента в земной коре названа в честь этого ученого **кларком** (см. раздел «Термины и определения геохимии»). Позднее расчетом средних содержаний, основанных на новых методиках их определения занимались И.Фогт, В.М.Гольдшмит, Г.Хевеши, А.П.Виноградов и др. Кларки значительной части элементов приведены в приложении. Наиболее достоверные сведения о химическом составе земной коры относятся, конечно, к ее континентальной части.

Представления о кларках некоторых элементов изменились очень сильно. Так И.Фогт в 1898 г. считал кларк германия очень низким ($n \cdot 10^{-10} \%$). Позднее этот элемент был обнаружен в углях. А так как германий приобрел огромное значение в радиотехнике, были разработаны точные методы его определения, что привело к уточнению его средних содержаний в земной коре ($1,4 \cdot 10^{-4} \%$).

Различают кларки массовые, атомные и объемные. Массовые кларки – числа среднего содержания элементов, выраженные в массовых процентах или в граммах на грамм породы. Атомные кларки выражают процентные количества числа атомов элементов. Объемные кларки показывают какой объем в процентах занимает элемент.

Относительная распространенность основных элементов в земной коре, лунных базальтах и солнечной атмосфере приведено в таблице 7.

Сравнительная распространенность атомов

Распространенность	Метеориты (среднее)	Базальты Луны	Земная кора (среднее)	Солнечная атмосфере
Наивысшая	O	O	O	H
	Fe	Fe	Si	He
	Si	Al	Al	O
	Mg	Mg	Fe	N
	S	Ca	Ca	Fe
	Al	Ti	K	C
	Ca	Na	Na	Nt
	Ni	Cr	Mg	Mg
Наименьшая	Na	Mn	Ti	Si
	Cr	K	Mn	Al

Геохимия атмосферы

Атмосфера – газообразная оболочка Земли – является наиболее широкой миграции составляющих ее компонентов, определяемых А.И.Перельманом как воздушные мигранты. Атмосфера находится в непрерывном обмене веществом с гидросферой, биосферой. Удерживаясь гравитационным полем Земли, атмосфера имеет зональное строение. Нижняя часть ее до высоты 80 км носит название гомосферы. 99% ее массы заключено между уровнем океана и высотой 29 км (А.А.Беус и др., 1976).

Средний состав гомосферы приведен в нижеприведенной таблице.

Таблица 8

Элементы и соединения	Содержание, % объема	Содержание, вес. %	Общая масса
Главные компоненты			
N₂	78,08	75,51	$3,865 \cdot 10^{21}$
O₂	20,946	23,15	$1,184 \cdot 10^{21}$
Второстепенные компоненты			
Ar	0,934	1,28	$65,5 \cdot 10^{18}$
CO₂	0,033	0,046	$2,33 \cdot 10^{18}$
Микрокомпоненты			
Ne	$182 \cdot 10^{-5}$	$125 \cdot 10^{-5}$	$63,6 \cdot 10^{15}$
He	$53 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{15}$
Kr	$12 \cdot 10^{-5}$	$29 \cdot 10^{-5}$	$14,6 \cdot 10^{15}$
Xe	$0,9 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{15}$
H₂	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{15}$
Ксенокомпоненты			
CH₄	$15 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{15}$
N₂O	$5 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{15}$
O₃	$4 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{15}$
Rn	$4,5 \cdot 10^{-17}$	$6 \cdot 10^{-18}$	$2,32 \cdot 10^2$

Как следует из таблицы, состав гомосферы определяется присутствием четырех главных компонентов, составляющих 99,99% ее массы (азот, кислород, аргон и углекислый газ). К числу ксенокомпонентов атмосферы относятся также поступающие в нее в результате различных процессов пылеватые частицы, мигрирующие в воздушной среде на большие расстояния. Эти частицы можно разделить на пять категорий: 1) частицы, выдуваемые с континентов (соответствуют составу лесса); 2) частицы растворимых солей, выдуваемых с поверхностей океанов и морей; 3) пыль вулканических

извержений; 4) частицы внеземного происхождения (космическая пыль); 5) частицы техногенного происхождения. По данным Р.Гаррелса и Ф.Маккензи [32] среднее количество пыли в 1 см^3 составляет 10^{-12} см^3 .

9. ГЕОХИМИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Магматические процессы охватывают земную кору и часть верхней мантии. Магматические очаги располагаются на различных глубинах. Кристаллизация гипабиссальных гранитных интрузий возможны на глубинах 1-5 км, тогда как очаги базальтовой магмы могут залегать на глубине 500 км.

Основную информацию по геохимии магматизма дает изучение изверженных пород. Но большая роль здесь принадлежит экспериментальным исследованиям, выполняемых при больших температурах и давлении, а также изучение современного вулканизма. Кристаллизация магматических пород связана с понижением температуры. По различным данным (в том числе по результатам гомогенизации расплавных включений) кристаллизация основных пород происходит при $1100-1300^\circ\text{C}$, гранитов – $800-900^\circ\text{C}$, а богатая водяными парами гранитная магма застывает при 700°C . Для ультрабазитовых магм предполагается температура около 1800°C . Давление на уровне существования магматических расплавов достигает $10^5 - 10^9 \text{ Па}$.

Для магмы характерны следующие типы массопереноса – диффузия, конвекция, кристаллизационная дифференциация, ликвация и флюидное расслоение (основными являются, видимо, первый и второй тип). Важным механизмом миграции химических элементов при магматизме являются сквозьмагматические растворы (Д.С.Коржинский), представляющие, несомненно, надкритические флюиды мантийного происхождения. Перенос компонентов этими растворами получил название эманационной дифференциации или эманационной концентрации (Перельман, 1988).

Состав магмы. Магма представляет собой гетерогенных расплав (ионно-электронная гетерогенная жидкость), состоящий из тугоплавких и летучих компонентов. Главными катионами магмы являются Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , а анионами комплексные силикатные и алюмосиликатные анионы. В магме предполагается существование так называемых сиботаксических групп, или кластеров с упорядоченным строением. Большое значение в расплаве имеют анионы OH^- , PO_4^{3-} , VO_3^{3-} , S^{2-} и др. Имеется в магме и ион O_2^{2-} , как продукт диссоциации воды. Важную роль в магме имеют летучие компоненты, растворенные в расплаве. Главным летучим компонентом в магме являются пары воды. Значительно меньше в магме углекислоты, H_2S , HCl , HF , CO , CH_4 , H_2 , F_2 , Cl_2 , H_3BO_3 и др.

В.М.Гольдшмит выделил для изверженных пород две контрастные группы элементов-примесей:

1. Элементы, кристаллохимически близкие к железу, магнию, кальцию, алюминию – главным петрогенным катионам силикатов начальных и средних этапов магматической кристаллизации. Эти элементы захватываются в структурах породообразующих минералов и, поэтому, они имеют резко пониженную концентрацию в остаточных расплавах (Ni , Cr , V , Co , Ga , Sc).

2. Элементы, отличающиеся слишком большой или малой величиной ионных радиусов а также и величиной заряда от петрогенных элементов, которые концентрируются в остаточных расплавах (K , Rb , Nb , Ta , Zr , Li , Be).

Общей закономерностью для магматических пород является то, что от ультраосновным породам к кислым увеличиваются радиусы катионов, уменьшаются энергетические характеристики ионов, уменьшается энергия решетки минералов.

В петрологии при выделении главных серий изверженных пород (по Л.С.Бородину) большая роль принадлежит распределению в них литофильных редких элементов (циркония, ниобия, лантана, церия, бария, рубидия, иттрия). Для них был предложен термин «некогерентные элементы», что подчеркивало случайные колебания в их содержании, не связанные с изменениями содержания главных элементов пород.

В отличие от этого когерентные элементы характеризуются закономерными изменениями в содержании, адекватными содержаниям главных петрогенных элементов (это указанные выше элементы первой группы В.М.Гольдшмита).

Окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия образования магматических горных пород. Преобладание сильных катионов в магме (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) над сильными анионами (Cl^- , F^- , OH^- , CO_3^{2-} , O_2^{2-}) определяет господство в магме слабощелочной среды.

Индикаторами окислительных или восстановительных условий в магме являются формы нахождения химических элементов в горных породах и особенно отношение двух и трехвалентного железа, состав газовой-жидких включений в минералах (наличие в них газов: H_2 , CO , CH_4 , H_2S , CO/CO_2 , $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ и др.). Показателем окислительно-восстановительных условий магмы служит также фугитивность кислорода – способность его покидать данную фазу (выражается в единицах давления).

Основность (щелочность) катиона может быть охарактеризована таким независимым свойством элемента как ионный потенциал. Эта величина пропорциональна отношению валентности к его ионному радиусу. Чем ниже валентность и чем больше размер иона, тем слабее электростатические усилия, связывающие катион с анионом, тем легче происходит отрыв катиона от аниона, т.е. полнее электролитическая диссоциация. Иначе говоря, чем меньше величина ионного потенциала, тем большая щелочность катиона. В порядке убывания основности (щелочности) катионы располагаются в такой ряд: $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Fe}^{2+}$. В то же время, чем крупнее анион (при одном и том же заряде) тем легче его отрыв от катиона, тем сильнее он проявляет свои кислотные свойства.

Из верхней мантии в магму поступают восстановленные флюиды, содержащие CH_4 , CO , и H_2 . В магме, в отличие от зоны гипергенеза, вода и уголекислота могут быть окислителями.

Сравнение средних содержаний элементов в ультраосновных породах с кларками для земной коры позволяет наметить ряд мантийности элементов: $\text{Ni} > \text{Cr} > \text{Mg} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Mn} > \dots > \text{Cu} > \dots > \text{Mo} > \dots > \text{Cs} > \text{Li} > \text{Rb} > \text{Tl} > \text{Pb} > \dots > \text{Ba} > \text{U} > \text{Th}$.

Для основных пород установлены следующие ряды концентраций элементов: $\text{Ni} > \text{Sc}, \text{Cr} > \text{Co} > \text{Mg} > \text{Ca}, \text{V}, \text{Cu} > \dots > \text{Fe} > \dots > \text{Mo} > \text{Re} > \dots > \text{Rb} > \text{Cs} > \text{Th} > \text{U} > \text{Ta} > \text{Be}$.

Для кислых пород (гранитоидов) установлены следующие ряды концентрации элементов: $\text{La} > \dots > \text{Tl} > \text{Be} > \text{U} > \text{Th} > \dots > \text{Cs} > \text{Ba} > \text{Pb}, \text{Li} > \dots > \text{W} > \dots > \text{Mo} > \dots > \text{Fe} > \dots > \text{Ti} > \text{V} > \text{Cu} > \dots > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Ni}$.

Геохимия гранитных пегматитов. Геохимические исследования пегматитов начаты А.Е.Ферсманом. Гранитные пегматиты, по А.Е.Ферсману это жильные тела, связанные с магматическим гранитным остатком, кристаллизация которого происходит в основном в пределах температур $700 - 350^\circ\text{C}$ и которые характеризуются сходством минерального состава с материнской породой, значительной величиной кристаллических индивидов, повышенными содержаниями некоторых летучих компонентов (H_2O , CO_2 , F , H_3BO_3 и др.), накоплением рассеянных элементов остаточного расплава. Пегматитовый расплав богат щелочными металлами – K , Na , Li , Rb , Cs а также Be , Tl . Содержание лития в гранитных пегматитах в 1000 раз больше, чем в габбро, бора – в 25 раз, рублидия в 100 раз. Резко повышено в них содержания ниобия, тантала, урана, тория. В пегматитах накапливаются элементы с резко контрастными свойствами: наиболее сильные катионы (щелочные металлы) и наиболее сильные анионы (галогены), а также наиболее легкие (водород, литий, бор, бериллий) и тяжелые элементы (уран, торий). В тоже время в гранитных пегматитах практически отсутствуют платиноиды, характерные для ультраосновных пород.

10. ГЕОХИМИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ.

Гидротермальные системы – гидродинамические системы, заключенные в рамках отдельных геологических структур, формирующихся либо при нагревании вод в региональном тепловом поле в результате их глубокой циркуляции, либо при еще при дополнительном поступлении в водоносные горизонты глубинного тепла, приносимого магмой или высокотемпературным парогазовым флюидом (по В.И.Коннову, 1983). В первом случае гидротермы находятся только в жидкой фазе и максимальные температуры не превышают 150⁰С. Во втором случае, характеризующем обстановку действующего островодужного вулканизма, возникают парогидротермы.

С гидротермальными растворами связано большое количество месторождений полезных ископаемых (металлов: меди, свинца, цинка, серебра, ртути и др., ряда неметаллических полезных ископаемых: флюорита, барита, исландского шпата и др.). Из гидротермальных растворов отложение вещества происходит либо в полостях трещин (жильные гидротермальные тела), либо за счет замещения вмещающих пород (метасоматические гидротермалиты). Гидротермальные системы состоят из области сбора растворов, области движения растворов, области рудоотложения на геохимических барьерах и области дренажа – разгрузки «отработанных» растворов.

Современные гидротермы. В последние годы термальные воды детально изучаются в связи с перспективой их использования в качестве источника тепловой и электрической энергии. А также источника лития, цезия, стронция Систематика современных гидротерм по окислительно-восстановительным и щелочно-кислотным условиям предложил А.И.Перельман (1979). Он выделил четыре градации по щелочно-кислотным условиям: 1)слабокислые (рН менее 3), 2)слабокислые (рН 3-5,5), 3)нейтральные или слабо щелочные (рН 6,5-8,5), 4)сильнощелочные (рН более 8,5) и три по характеру окислительно-восстановительной обстановки: окислительная, восстановительная безсероводородная и восстановительная с сероводородом и его производными. По мнению В.И.Коннова (1983) современные гидротермы следует классифицировать по составу растворенных газов. Им выделяются следующие типы гидротерм в вулканических районах: сероводородно-углекислые, углекисло-водородные, углекислые, азотно-углекислые, азотно-метановые и азотные.

Механизм минералообразования в гидротермальном процессе имеет метасоматический (диффузионный и инфильтрационный) характер или связан с отложением в трещинных полостях (гидротермальные жилы) вследствие падения концентрации компонентов, давлений, температуры или при разложении растворимых соединений.

Гидротермальный метасоматоз – процесс замещения одного минерала другим (или одной породы другой породой) с участием растворов и сохранением твердого состояния вещества. Различают диффузионный и инфильтрационный метасоматоз. Диффузионный метасоматоз – процесс замещения породы (минералов) за счет компонентов, диффузионно перемещающимися в неподвижном поровом растворе. Инфильтрационный метасоматоз – процесс метасоматического замещения породы (минералов) компонентами движущегося в поровых растворах или трещинах раствора.

Замещение исходных пород при метасоматозе в режиме роста кислотности гидротермального раствора определяется правилом Д.С.Коржинского: увеличение валовой активности кислот в растворах определяет увеличение относительной активности более слабых оснований по сравнению с более сильными. В этом случае направленность изменений пород будет заключаться вначале в выносе калия, натрия (как более сильных оснований) и далее - магния, кальция, алюминия. В конечном результате такого процесса будут возникать вторичные кварциты.

Фильтрационный эффект в гидротермальном процессе – эффект разделения растворителя (воды), катионов и анионов при их миграции в поровом пространстве породы.

Опережающая волна кислотности в гидротермальной системе – эффект опережения кислотными компонентами растворителя и катионов при их миграции в поровом пространстве породы за счет фильтрационного эффекта.

Классификация химических элементов по их физико-химической подвижности. Д.С.Коржинским (1969) для метасоматических процессов введены понятия инертных и подвижных компонентов. В качестве критериев подвижности и инертности элементов в контактово-метасоматических процессах, характерных и для гидротермальных процессов можно использовать число минералов в породе, регламентируемое минералогическим правилом фаз Д.С.Коржинского. Инертные компоненты характеризуются тем, что их содержание в метасоматитах (продукте) зависит от их содержания в исходной породе (эдукте) и не зависит от содержания других инертных компонентов.

Расчет баланса вещества при процессах метасоматического замещения пород и минералов.

11. ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ МЕТАМОРФИЗМА

Комплекс процессов, происходящих на определенных глубинах под влиянием изменений температур, давлений и химически активных веществ и приводящих к минеральным структурным преобразованиям горных пород, называется *метаморфизмом*.

Метаморфизм, при котором происходит замещение одних минералов другими, называется *метасоматозом*. Метаморфизм, протекающий хотя бы с частичным плавлением исходной породы, именуется *ультраметаморфизмом*.

Метаморфизм горных пород происходит под влиянием трех важнейших факторов: температуры окружающей среды, давления и концентрации ряда веществ в горных породах (включая состав межгранулярных растворов). В зависимости от ведущего значения того или другого фактора выделяют следующие виды метаморфизма горных пород:

1. *Контактовый метаморфизм* происходит во вмещающих породах при внедрении в них магматических расплавов. Резкое повышение температуры вмещающих пород вызывает тепловое воздействие внедряющейся магмы. В результате минеральное равновесие во вмещающей породе нарушается и происходит ее перекристаллизация. Контактные ореолы вокруг массивов изверженных пород в некоторых случаях достигают значительных размеров. Однако существенной миграции химических элементов при контактовом метаморфизме без влияния процессов метасоматоза не происходит.

2. *Динамометаморфизм* — метаморфизм, обусловленный давлением (главный фактор). В него входит кластический метаморфизм и метаморфизм нагрузки. Динамометаморфизм заключается в динамических преобразованиях горных пород и минералов. Кластический метаморфизм приводит к разрывным деформациям пород с дроблением минеральных индивидов. При этом происходит образование катаклазитов и милонитов.

Несмотря на то что динамометаморфизм играет важную роль в петрологии и структурной геологии, в геохимическом аспекте роль его ничтожна. Динамические процессы метаморфизма не приводят к значительной миграции элементов. Они могут лишь замедлять или ускорять реакции, имеющие место при контактовом или региональном метаморфизме. Так, например, одностороннее давление понижает температуру химических реакций и обуславливает анизотропию среды, а это в свою очередь сказывается на процессах растворения и перекристаллизации.

3.Региональный метаморфизм — метаморфизм связанный с воздействием внутреннего тепла Земли. Он проявляется обычно на огромных площадях орогенных поясов, где геотермический градиент равен 35—50 град/км, что значительно выше, чем на платформах (15—35 град/км) и на щитах (10—15 град/км).

Таким образом, при региональном метаморфизме только погружение толщ горных пород на некоторую глубину, без влияния магматических масс, создает благоприятные условия для нарушения физико-химического равновесия в породах и для их минерально-структурной перестройки. Региональный метаморфизм, заключающийся в перекристаллизации вещества, приводит к огромным по объемам, но незначительным по масштабам перемещений химических элементов. Следствием этих перемещений (называемых в литературе о метаморфизме метаморфической дифференциацией вещества) является образование своеобразных полосчатых, «гнейсоватых» текстур, характеризующихся чередованием полос («слоев») силикатических и феррических минералов, а соответственно характерных для каждой из этих групп аксессуаров, а соответственно и местным перераспределением многих макро- и микроэлементов.

Иные масштабы имеют процессы метасоматического метаморфизма при миграции вещества в поровых растворах (диффузионный метасоматоз) и особенно вместе с движущимися водными растворами (инфильтрационный метасоматоз). Метасоматическое образование имеют скарны, грейзены, беризиты, листвениты, и др. Принципиального отличия от гидротермального метасоматоза, описанного выше, здесь нет. Различия заключаются лишь в том, с чем связаны очаги формирующихся рудоносных растворов: областями регионального прогрева пород или локальными участками, связанными с остывающими магматическими очагами.

Д.С.Коржинский для кальций-магниевого диффузионного и инфильтрационного метасоматоза (образования магнезиальных скарнов) установил следующий ряд подвижности компонентов: H_2O , CO_2 , S, SO_3 , K_2O , Na_2O , F, CaO, O_2 , FeO, P_2O_5 , BaO, MgO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 .

12. ГЕОХИМИЯ ОКЕАНИЧЕСКИХ ВОД.

Состав океанических вод. Почти три четверти земной поверхности покрыто водами океана. По своему составу морская вода является водным раствором неорганического электролита. Она имеет следующий состав (в процентах):

O – 85,79	S - 0,09
H – 10,67	Ca – 0,05
Cl – 2,07	K - 0,04
Na – 1,14	Br - 0,008
Mg – 0,14	C - 0,002

Эти данные не учитывают большого количества элементов, присутствующих в океанических водах в малом количестве. В воде океанов содержатся практически все элементы периодической таблицы. Так в ней содержится (в %): В - 10^{-5} , Fe - 10^{-6} , Al - 10^{-5} , Hg - 10^{-7} , Au - 10^{-10} , Ra - 10^{-12} . расчеты показали, что в морской воде количество некоторых элементов по сравнению с их средним содержанием в земной коре (кларком) резко повышено. Талласофильность (отношение содержания элемента в морской воде к кларку, см. раздел 4) хлора равна 111, брома – 30. В то же время талласофильность натрия равна 0,42. Такие расхождения позволяют предполагать, что для анионов и катионов главные источники их поступления в морскую воду были различными. В.М.Гольдшмидт, например, считал, что важнейшими источниками в ней хлора, серы, мышьяка, брома, йода и бора были вулканы

В морской воде всегда растворено большее или меньшее количество газов. При хлорности 19 ‰ и 0°C морская вода содержит в среднем 14,40 мл/л азота и 8,08 мл/л кислорода. Содержание углекислоты колеблется в пределах 34-56 мл/л.

В среднем соленость океанической воды составляет 3,5%, но испытывает большие колебания в различных его участках (В Средиземном море – 3,9%, в Красном море даже более 4%. По классификации М.Г.Валяшко морские воды относят к сульфатно-магниевому типу (в этой классификации не учитывается хлористый натрий, являющийся основным компонентом многих поверхностных и подземных вод).

Солевой баланс океана регулируется многими факторами. Среди них важнейшими являются: снос осадков с материков, вулканическая и гидротермальная деятельность на активных участках дна океанов, растворимость соединений в морской воде, процессы обмена вещества океана с осадками дна и с атмосферой, жизнедеятельность и биогенные процессы.

В итоге, подобно водному балансу, количество минеральных веществ, поступающих в океан с речным стоком, атмосферной пылью и продуктами вулканизма, примерно равняется общему количеству, какое осаждается на дне, растворяется в воде океана, усваивается организмами и выносится в атмосферу.

Всего в океане растворено $5 \cdot 10^{22}$ г солей. В силу большой растворимости соединений Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} и им подобных в водах океана они содержатся в больших количествах, чем в реках. Труднорастворимые соединения типа CaCO_3 , BaSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и их аналоги быстро осаждаются. Тяжелые элементы Cu, Zn, Pb, Mo, Hg, TR, U сорбируются органическим веществом, гидратами железа и марганца, фосфатами кальция, силикатами, и поэтому их содержание в воде океанов оказывается более низким, чем это следует из их растворимости.

Исключительно важную роль в формировании солевого баланса океана играют биогенные процессы. Только в результате фотосинтеза в океане ежегодно образуется 10^{17} г биомассы планктона. В процессе фотосинтеза поверхностные слои воды обогащаются кислородом и обедняются углекислотой. Многообразные организмы, населяющие верхние слои океана, извлекают Si, Ca, Mg, K, Br, I, P, N, V, Zn, Cu, Co, Ni и др. В области проникновения солнечного света свободные фосфаты и нитраты в морской воде практически отсутствуют. Отмирая, опускаясь на дно и разлагаясь, биогенные продукты обогащают конкреции дна Cu, Zn, Ni, Co, Mo, As, Tl, Pb и др. Содержание фосфатов и нитратов определяется также сезонными колебаниями. Зимой их больше, а весной и летом с ростом биологической активности планктона содержание их в морской воде резко падает. Подобно фосфатам и нитратам биосфера извлекает из морской воды огромные массы CaO и SiO_2 , идущее на построение скелетов и раковин диатомей, глобигерин, радиолярий, моллюсков и других морских организмов.

Несмотря на то, что образование значительной части океана возникла после позднего мезозоя, солевой состав его вод формировался длительное время и, поэтому представляет достаточно устойчивую геохимическую систему. Поступление в него солей связано с речным стоком, разгрузкой подземных вод и гидротермальных растворов, вулканического материала. Потери солей в морских водах происходят при захоронении их с осадками и сорбции коллоидами и главным образом в эпохи галогенеза. Приближенные расчеты позволяют рассчитать время полной смены компонентов в морской воде. Так, «время пребывания» ионов натрия и хлора в ней составляет соответственно 193 и 305 млн. лет, а железа – менее тысячи лет. Эти значения определяются растворимостью соединений, их сорбцией коллоидами, извлечением из раствора организмами, выпадением солей в эпохи галогенеза и захватом поровыми растворами осадка.

Прямая и обратная метаморфизация морских вод (и других природных растворов) заключается в переходе вод из сульфатно-магниевых в хлоркальциевый тип (и наоборот). Прямая метаморфизация обуславливается поступлением вод поверхностного стока (с гидрокарбонатом кальция), глубинных хлоркальциевых вод, катионным обменом морских вод с глинистыми и карбонатными осадками, биохимической сульфатредукцией. Обратная метаморфизация определяется избыточным поступлением в бассейны ионов

сульфата. Существо процесса сульфатредукции можно представить в виде реакции: $\text{SO}_4 + 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCO}_3 + \text{H}_2\text{S}$

Состав современной океанической воды и направленность изменения ее состава при прямой метаморфизации отображается на совмещенных треугольных диаграммах $2\text{K}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ и $2\text{K}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ (фрагмент этих диаграмм приведен на рис.). На диаграмме показаны две стадии прямой метаморфизации морских вод. Первая характерна для краевых частей морских бассейнов, участков разгрузки хлоркальциевых вод или существенного поступления глинисто-карбонатного материала. При этом морская вода теряет существенную часть сульфата кальция. Вторая отражает процесс преобразования поровых вод осадков, реже – вод изолированных внутриконтинентальных бассейнов.

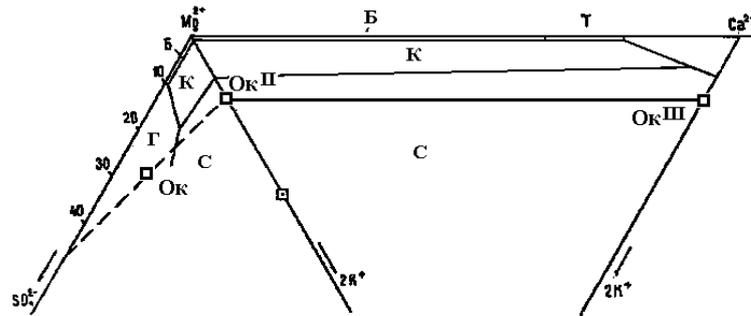


Рис. Фрагмент совмещенных диаграмм $2\text{K}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ и $2\text{K}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ с полями кристаллизации минералов для 25°C (по).

Ок – точка состава современной океанической воды, Ок - Ок^{II} – первая стадия прямой метаморфизации рапы (в бассейнах седиментации), Ок^{II} - Ок^{III} – вторая стадия прямой метаморфизации рапы (в основном, в поровых растворах осадка, реже – в бассейнах).

Щелочной резерв океанической воды. Избыток оснований по сравнению с суммой анионов сильных кислот в морской воде называется щелочным резервом (это связанная углекислота). Он определяет слабо щелочную реакцию морской воды (pH – 8,1-8,3).

История океана. Всегда ли океан был таким, как сейчас? А. П. Виноградов [1966] образование океана рассматривал как единый геологический процесс планетарного масштаба, являющийся результатом зонного плавления и дегазации вещества мантии. Мысли, близкие к идеям А. П. Виноградова, высказали Матсуо Сасао и М. Г. Валяшко.

Таковы некоторые из современных представлений о происхождении вод океана. Что же касается эволюции океана, то его история в настоящее время рисуется в виде последовательной смены трех главных стадий: догеологической, переходной и современной. Догеологическая стадия охватывает отрезок времени от образования Земли до $3,5 \cdot 10^9$ лет тому назад. В это время происходили вынос из недр Земли H_2O , Cl , P , Br , I , S и других летучих элементов, конденсация и нейтрализация их вследствие взаимодействия с породами ложа океана. В переходную стадию, охватывающую интервал $(3,5-7-1,7) \cdot 10^9$ лет тому назад, в истории океана произошло важнейшее событие: в его водах зародилась и развилась жизнь. В свою очередь, это привело к появлению и росту содержания в морской воде фотосинтетического кислорода и окислению S , C , Mn , Fe и других элементов. Современная стадия охватывает время от $1,7-10^9$ лет тому назад до наших дней. В океане за это время сложился современный состав вод. В эпохи глобальных колебаний климата отшнуровавшиеся бассейны дали гигантские накопления солей в кембрии, девоне и перми. Для этой же стадии характерно мощное накопление осадков дна.

В последние двадцать лет появились работы, в которых приводятся обоснования того, что в геологической истории фанерозоя состав океанических вод несколько раз

менял состав от сульфатно-магниевых до хлоркальциевых и обратно (Ковалевич, Петриченко).

12. Геохимия галогенеза

В замкнутых и полужамкнутых водоемах аридных областей благодаря преобладанию испарения над выпадающими осадками соленость вод прогрессивно увеличивается, создаются пересыщенные растворы, из которых начинается последовательное отложение солей. Возникают отложения, которые названы эвапоритами, а сам процесс - галогенезом. Общие закономерности их отложения изучены Я.Вант-Гоффом, Н.С.Курнаковым, М.Г.Валяшко, Г.Борхертом. Первые исследования последовательности отложения солей из морской воды были выполнены И.Узилио. В дальнейшем, особенности этого процесса были детализированы М.Г.Валяшко (1962).

Солеродные бассейны. Бассейны, в которых идет отложение эвапоритов, называют солеродными. Масштабное отложение эвапоритов в геологической истории Земли происходило в кембрии, девоне, перми, юре, мелу и неогене. Солеродные бассейны могут быть не только морского происхождения. Они возникают также и в результате постоянного привноса реками солей в бессточные озера. Процесс отложения солей в них носит название континентального галогенеза.

Морской галогенез. Исследования И.Узилио, Н.С.Курнакова, М.Г.Валяшко показали, что первым, при сгущении морской воды в солеродных бассейнах выпадает карбонат магния (отложение карбоната кальция происходит из морской нормальной солености), затем сульфат кальция. Гипс начинает осаждаться при солености в 3,5 раза большей, чем у нормальной морской воды и при температуре ниже 42⁰С (при более высокой температуре осаждается ангидрит). После сокращения объема нормальной морской воды в 10 раз (примерно до солености 330 г/л) начинается отложения галита. При еще большем сгущении из раствора (рапы) начинают осаждаться сильвин, далее карналлит. И завершается галогенный процесс отложением бишофита.

Типичных солеродных бассейнов с галогенезом морского типа в настоящее время на земной поверхности нет, за исключением небольшого залива в Перу (залив Бокана-де-Вирилла длиной 20 км). Начальные стадии галогенеза реализуются также в своеобразных береговых заливах Красного моря и Персидского залива - себкхах (рис. 7)

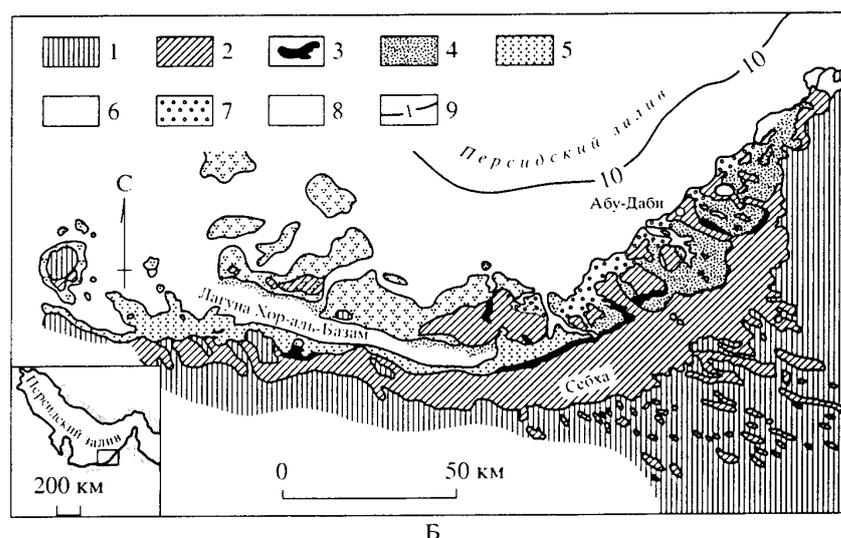


Рис. Себха на южном побережье Персидского залива (по В.Н.Холодову, 2004)

1 – суша, 2 – себкха, 3 – водорослевые маты, 4 – pellets и илы, 5 – pellets, грейстоны и скелетные пески, 6 – оолиты, 7 –органогенные рифы и кораллово-водорослевые постройки, 8 – скелетные пески, 9 - глубина, морские сажени.

настоящее время существуют две концепции галогенеза, которые считаются взаимоисключающими (Фивег, 1981 и др.).

Согласно классическим представлениям галогенез – нормальное осадочное накопление сульфатных и соляных толщ вследствие упаривания морской воды или континентальных вод в солеродном бассейне. Причем вариации в составе галогенных толщ объясняются метаморфизацией вод в солеродных бассейнах.

Другая концепция предполагает глубинное происхождение солей (Порфирьев, 1961, Кудрявцев, 1966, Созанский, 1973 и др.) за счет поступления хлоридов натрия, калия и других солей из мантии в виде ионных растворов. Имеющийся геологический материал позволяет утверждать о существенном преобладании в происхождении солей процесса эвапоритизации, однако в ряде случаев нельзя сбрасывать со счетов и эндогенное поступление некоторых компонентов (например бора и др.).

Наиболее характерными эпохами галогенеза в истории Земли являются кембрийская, девонская, пермская, юрская, меловая и неогеновая. Кембрийский солеродный бассейн на Сибирской платформе занимал почти два миллиона квадратных километров, раннепермский (кунгурский) Прикаспийский – шестьсот шестьдесят тысяч квадратных километров.

Морские солеродные бассейны с рапой хлоридного типа. Среди ископаемых соленосных формаций известны те, что отличались соленаккумуляцией из рапы хлоридно-кальциевого типа (система $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$): кембрийский Восточно-Сибирский, девонский Днепровско-Донецкий и Припятский, нижнемеловые Бразильский и Габонский (Западно-Африканский) и др. В их отложениях отсутствуют сульфаты магния, а заключительные стадии галогенеза в некоторых из них представлены чрезвычайно гигроскопичным минералом тахгидритом – $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Континентальный галогенез. Континентальный галогенез подразумевает отсутствие питания солеродных бассейнов морскими (океаническими) водами или при резком преобладании континентальных вод. В настоящее время такими бассейнами являются озера и заливы внутриконтинентальных морей. Типичным из них является залив Карабогаз-гол, Эльтон, Индер и др. Потенциальные возможности накопления солей в бессточных континентальных водоемах можно судить по величине современного ионного стока в Аральское море, куда ежегодно поступает 8,8 млн. т NaCl и 13 млн. т сульфатных солей (Байков, Седлецкий, 1997).

Масштабы континентального соленаккумуляции, его особенности и полнота определяются ландшафтно-климатическими, структурно-геологическими и тектоническими факторами. Они определяют величину водно-солевого стока в них, размеры бассейна и их гидрохимический тип. Химический состав вод в континентальных солеродных бассейнах весьма разнообразен. Здесь установлены воды карбонатного, сульфатного и хлоридного типов. В группе сульфатных вод преобладают сульфатно-натриевый и сульфатно-магниевый. Разнообразие химизма вод определяет большое разнообразие порообразующих минералов в континентальных соленосных отложениях по сравнению с морскими. В то же время в континентальных условиях возможно формирование рассолов «ложного морского облика» (Жеребцова, 1977). Однако такие рассолы обеднены бромом относительно вод морского генезиса. Примером такого типа растворов являются воды оз. Эльтон, сформировавшиеся за счет выщелачивания солей солянокупольной структуры одноименного названия. Ископаемые континентальные соленосные формации редки. Они известны в межгорных впадинах Тянь-Шаня (миоценового возраста), в Китае, Канаде и др.

Минеральный состав ископаемых континентальных галогенных формаций содового типа: трона, сода, нахколит, давсонит, термонаитрит, и другие минералы.

Полезные ископаемые соленосных бассейнов. С галогенными отложениями связаны месторождения калийных и магниевых солей, каменной соли, рассолов с высокими содержаниями бора, брома рубидия и лития. В кепроках солянокупольных

структур известны скопления самородной серы. В последние годы в калийных месторождениях установлены существенные содержания платиноидов и золота, генезис которых пока еще остается спорным.

Значительное прогибание, бескислородные условия регионов соленакопления обуславливают в соленосных бассейнах генерацию, эмиграцию и аккумуляцию углеводородов. Кроме того в солеродных бассейнах может захороняться много органического вещества, привносимого океанической водой. Бескислородные условия и большие скорости накопления галогенов способствует тому, что ОВ fossilизируется в неокисленном состоянии. Это обеспечивает наиболее полное его преобразование его в УВ. Приуроченность многих областей соленакопления к рифтовым зонам обуславливает повышенный тепловой поток, связанный с «восходящими конвекционными токами мантийного вещества и раздувами астеносферного слоя».

Малые элементы в галогенных породах. Малые или аксессуарные элементы, входящие в состав галогенных пород Н.М.Страхов (1962, 1963) разделил на две группы: Ве кластофильные и галофильные. Кластофильная группа представлена Fe, Mn, P, V, Cr, Ni, Co, Pb – теми же элементами, что и в гумидном типе осадочного процесса, поступающими в бассейн с терригенными частицами. Главная форма их поступления в бассейн – механическая взвесь. Они не входят в кристаллическую решетку галогенных минералов, а их количество определяется количеством терригенной примеси. Галофильную группу образуют F, Sr, B, Br, J, Rb, Cs, Li. Они находятся в морской воде в растворенной форме и накапливаются по мере ее сгущения. В 1995 году были опубликованы две работы А.Ф.Сметанникова и А.И.Кудряшова о присутствии в Верхнекамском месторождении калийных солей золота, серебра и платиноидов. Основная их часть связана с нерастворимым остатком, но генезис их не совсем ясен.

Формы залегания соляных масс на больших глубинах. Формы залегания соляных масс на больших глубинах в Прикаспии по геофизическим данным, являются крупные соляные валы, ориентированные параллельно основным линеаментам подсолевого ложа. Располагающие выше соляные структуры как бы осложняют тело соляного вала и прослеживаются от него в виде штоков и апофиз (рис. 9). Высота штоков, проникающих в разные горизонты доплиоценового чехла достигает 8-9 км. Количество соляных структур в Прикаспии составляет по разным данным от 1200 до 1600.

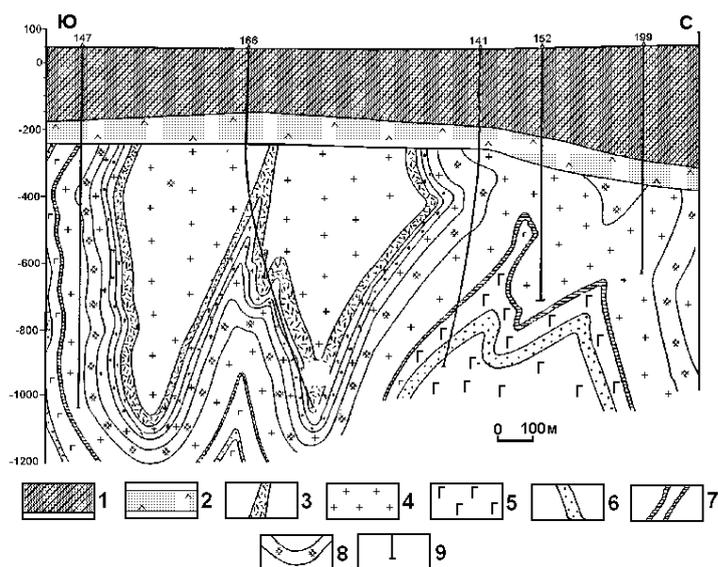


Рис. 9. Фрагмент геологического разреза солянокупольной структуры Эльтон
Условные обозначения: 1 – надсолевой комплекс пород, 2 – гипс-ангидритовый кепрок, 3 - 5 каменная соль, 6 – 8 – калиеносные пласты, 9 – забой буровых скважин.

13. Геохимия гипергенеза.

Гипергенез (термин предложен А.Е.Ферсманом в 1922 году) объединяет целую группу процессов, протекающих на границе литосферы, гидросферы, атмосферы и биосферы. Это собственно гипергенез (выветривание), педогенез (почвообразование), сингенез – накопление осадков и др. Они охватывают то пространство верхних оболочек нашей планеты, которое входит в биосферу. Основные источники энергии гипергенных процессов - энергия Солнца и гравитационная энергия положения. Основные процессы здесь заключаются в изменениях изверженных, метаморфических и осадочных горных пород, заключающихся в приспособлении их к тем физико-химическим условиям, которые здесь существуют. В зоне гипергенеза большую роль играют свободный кислород, коллоидное состояние вещества и деятельность живых организмов. Здесь создаются благоприятные условия для концентрации многих химических элементов, значительно более широкие по своему разнообразию, чем это имеет место в зоне глубинных (гипогенных) геохимических процессов, возникают крупнейшие промышленные месторождения железа, марганца, алюминия и других металлов. Для этой зоны характерно большое разнообразие месторождений нерудного сырья, здесь встречаются все без исключения горючие полезные ископаемые. В зоне гипергенеза в первую очередь происходит коренное перераспределение главных строителей земной коры — восьми ведущих химических элементов (O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K), способствующее образованию новых минеральных ассоциаций. Все способы миграции химических элементов при гипергенезе можно разделить на три основных:

Химическую миграцию приводящую к образованию химических осадков.

Механическую миграцию, с которой связано формирование терригенных кластических отложений в виде галечников, гравия, песков, россыпей.

Биогенную миграция, связанную с деятельностью живых организмов, приводящих к накоплению органических компонентов в осадочных породах, и образованию органогенных осадков и полезных ископаемых.

Химическое выветривание как основной процесс зоны гипергенеза заключается в химико-минералогическом преобразовании выветривающихся пород под действием воды, углекислоты, кислорода и продуктов разложения органических веществ. Процесс химического выветривания осуществляется нисходящим током поверхностных вод, которые фильтруются через горизонты пород, выходящих на дневную поверхность.

Диссоциация воды и тем самым скорость реакции гидролиза усиливается при более высоких температурах, т.е. зависит от климата. В тропических условиях при средней температуре + 30⁰С химическое выветривание примерно в 20 раз интенсивнее, чем в полярных условиях со средней температурой + 10⁰С.

В развитии процессов выветривания важное значение имеет вертикальная гидрохимическая зональность. Выделяют сверху-вниз следующие гидрохимические зоны:

1) Зону аэрации, где происходит просачивание осадков. Воды этой зоны наименее минерализованы и наиболее обогащены активным кислородом и углекислотой, и обладает максимальной окисляющей способностью. Снизу она ограничена уровнем грунтовых вод.

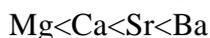
2) Зону истечения, которая располагается ниже уровня грунтовых вод. В ней воды медленно перемещаются в направлении близком к горизонтальному. Имеют нейтральный или слабощелочной характер. Процессы окисления и разложения пород им не свойственны. В этой зоне накапливаются и отлагаются вещества, принесенные из вышележащей зоны, поэтому часто ее называют зоной концентрации или цементации.

3) Зону застойных вод, которая располагается ниже зоны истечения. Воды этой зоны наиболее минерализованы до образования рассолов с крайне слабым водообменом. Однако, не все продукты выветривания выносятся в подземную циркуляцию. Часть материала захватывается поверхностными водами и уносится ими в растворенном состоянии или в виде механической взвеси. В ходе химического выветривания происходит процесс фазового разделения вещества на твердые остаточные продукты,

сохраняющие структуру и текстуру выветривающихся пород, и жидкие фазы, выносимые из сферы выветривания в виде растворов.

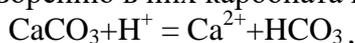
Среди многочисленных химических реакций зоны выветривания первое место принадлежит гидролизу – реакции ионов воды (H^+ и OH^-) с ионами (элементами) минералов и пород. При гидролизе полевых шпатов, например, происходит образование каолинита. При этом ион водорода вытесняет из алюмосиликатов основания (калий, натрий, кальций). Важное место при гипергенезе принадлежит также реакциям окисления, восстановления, гидратации, карбонатизации, декарбонатизации, катионного обмена.

При катионном обмене чаще всего принимают участие щелочные и щелочноземельные металлы, отчасти аммоний. Наиболее активно сорбируются крупные ионы металлов калий, рубидий и цезий в монтмориллонитах и гидрослюдах, в то время как литий и натрий преимущественно остаются в растворах. Опыты по обмену в глинистых минералах показали, что обменная способность растет в рядах:



В процессах ионного обмена могут участвовать также органические соединения.

Карбонатные равновесия. Повышение кислотности растворов всегда приводит к растворению в них карбоната кальция:



и, наоборот, увеличение нейтрализует предыдущую реакцию:



Перенос вещества водными растворами. В растворенном виде элементы выносятся согласно миграционному ряду Б.Б.Полынова: $Ca > Na > Mg > K$.

Таблица 9

Парагенезисы химических элементов в водах в зависимости от кислородного и водородного потенциала (по А.И.Перельману)

Физ.-хим. условия	Окислит.-восстанов. условия	Кислородные воды				Глеевые воды				Сероводородные воды			
		<3	<3-6,5	6,5-8,5	>8,5	<3	<3-6,5	6,5-8,5	>8,5	<3	<3-6,5	6,5-8,5	>8,5
	Границы pH в зоне гипергенеза												
	Элементы подвижные в водах любого состава	Na, K, Rb, Cs, N, Cl, Br, I											
Ассоциации	Парагенная	Li Mg Ca Fe Co Ni Cu и др	Li Mg Ca Fe Co Ni Si и др	Li Mg Ca Sr Mo U Re и др	Li F B Cu Al Si U и др	Li Mg Ca Fe Co Ni Cu Al Si и др	Li F Mg Ca Sr Ba Fe Ni Si U и др	Li Mg Ca Sr Ba Fe Ni Mo U и др	Li F B Cu Hg Al Si Mo U и др	Li F Mg Ca Co Ni Al Cr As и др	Li F Mg Ca Sr Ba	S Se	
	Запрещенная	Sr Ba Au Se и др		Ba Fe Co Ni Pb	Mg Ca Sr Ba Mn Co Ni Pb			Ba Fe Co Ni Pb Fg	Mg Ca Sr Ba Fe Co Ni Pb	Cu Hg Pb As Sb		Fe Co Ni Cu Cd Hg Ag	Mg Ca Sr Ba Ft Co Ni Cu Pb Cd Hg

Схема классификации процессов миграции главных элементов литосферы в гипергенных процессах (по Г.В.Войткевичу, В.В.Закруткину, 1976)

Способ миграции	Природные образования	Ведущий элемент
1. Элемент не участвует или почти не участвует в явлениях химического переноса - остающиеся на месте (резюваты).	Элювиальные отложения, россыпи продукты, могущие быть только механически.	Si
2. Концентрация элементов гидролиза (гидролизаты). Выпадение элементов в результате недостаточной кислотности растворов.	Образование глинистых минералов, частности бокситов.	Al
3. Концентрация элементов в результате окисления (оксидаты) Fe²⁺ Fe³⁺ (не гидролизуется) (гидролизуется)	Отложение бурых железняков и руд (пирролюзит и вад).	Fe Mn
4. Осаждение элементов в виде углекислых солей (карбонатным ионом, группа карбонатов).	Отложение известняков, доломитов ** магнезитов (также олигонитов).	Ca Mg
5. Концентрация элементов путем испарения содержащих их растворов (эвапориты).	Испарение водных растворов в водоемах, образование соляных месторождений.	Na Mg K

Миграционные ряды Б.Б.Полынова. Б.Б.Полыновым установлены следующие ряды миграции химических элементов в окислительных условиях:

Энергично выносимые – хлор, бром, йод, сера.

Легко выносимые – кальций, натрий, магний, калий.

Подвижные – кремнезем силикатов, фосфор, марганец.

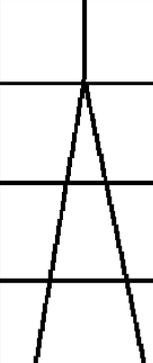
Инертные – железо, алюминий, титан.

Миграционные ряды химических элементов при гипергенезе по А.И.Перельману. А.И.Перельманом даны ряды миграции химических элементов как в окислительных, так и в восстановительных условиях, масштабы миграции, контрастность миграции и приведены примерные кларки концентраций элементов.

Коры выветривания. Корой выветривания называются геоморфологически несмещенные рыхлые продукты химического изменения горных пород. А.И.Перельман коры выветривания относит к менее выраженным, чем почва, биокосным системам. Но в отличие от почвы в корах выветривания нет биогенной аккумуляции химических элементов. Основоположниками учения о корах выветривания были Б.Б.Полынов и И.И.Гинзбург. Наиболее благоприятные условия для формирования коры выветривания создаются во влажном и жарком климате при равнинном рельефе и спокойном тектоническом режиме. В этих условиях мощность коры выветривания может составлять десятки метров, а по трещинам и зонам дробления пород сотен метров. Поведение химических элементов в коре выветривания определяется в основном тремя факторами:

их химическими свойствами, типом ландшафта и минеральным составом пород (А.И.Перельман, 1979, 1989). Кора выветривания – область широкого проявления процессов окисления, гидратации. Существенная роль в ее составе принадлежит коллоидам. Различают несколько фаз развития коры выветривания: обломочную, обизвесткования, кислую сиаллитную и аллитную (табл. 11).

Таблица 11

Стадия	Химические элементы, выщелоченные из элювия	Элементы, накапливающиеся в элювии	Степень гидратации элювия
Обломочная	Нет	Нет	
Обизвесткования	Cl	CaCO ₃ , глинистые минералы: понтонриппонит, бейделит; пусковит, серицит	
Кислая сиаллитная	Cl, Ca, Na, Mg, K	Глинистые минералы: каолинит, галлаузит, нонронит, гидроксиды железа, кремнезём (кварц)	
Аллитная	Cl, Ca, Na, Mg, K, SiO ₂ силикатов	Гидроксиды железа, алюминия, метагаллаузит, кварц	

В геохимической систематике коры выветривания А.И.Перельманов выделяют коры выветривания окислительного и глеевого класса, а для нижних горизонтов – сернокислого класса (зона окисления сульфидных месторождений).

Расчет баланса вещества при образовании кор выветривания. Для установления миграционной способности химических элементов при выветривании и образовании кор выветривания можно использовать метод абсолютных масс, предложенный Б.М.Михайловым (1958).

При сопоставлении химических анализов пород различной степени выветрелости учитывается изменение их объемных весов. Это позволяет пересчитать содержания весовых процентов содержаний окислов на их концентрацию в единице объема породы. Условием применения этого метода является отсутствие уплотнения пород, нарушений текстурных и структурных признаков. Расчет ведется по формуле:

$$N = \frac{V}{100} \cdot \gamma ,$$

где N – концентрация окисла в г/см³, V – содержание окисла в %, γ - объемный вес породы в г/см³.

Вычитая содержание элемента в конечном продукте коры выветривания из содержаний его в исходной породе, получаем количественную оценку привноса (выноса) элемента из породы в процессе выветривания.

Для количественного определения подвижности химических элементов при корообразовании вычисляется коэффициент подвижности химических элементов

$$K = \frac{N}{n} , \text{ где}$$

K – коэффициент геохимической подвижности, N – концентрация окисла в коренной породе в г/см³, n – концентрация окислов в определенной зоне коры выветривания.

По величинам этого коэффициента можно определить ряд интенсивности миграции элементов при образовании коры выветривания.

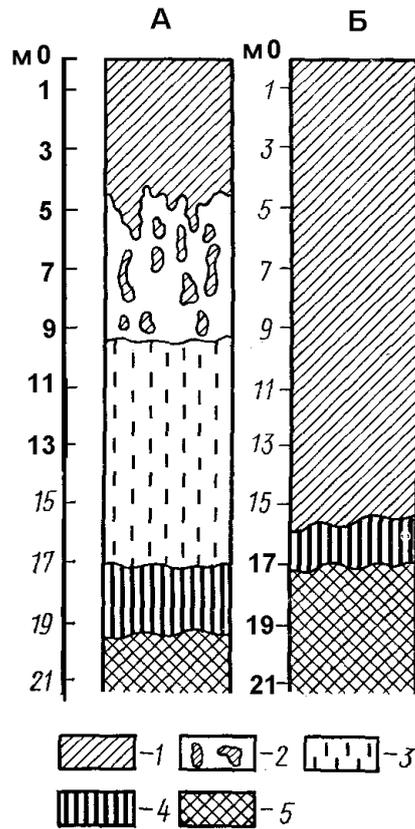


Рис. 10. Профили ферраллитной коры выветривания (по М.А.Глазовской,). А – при периодическом воздействии грунтовых вод, Б – при хорошем дренаже.

1 – красноцветная окисленная зона гиббсит-гематит-каолинитового состава, 2 – пятнистая конкреционная, частично отбеленная зона, 3 – отбеленная каолинитовая зона, 4 – каолинит – гидрослюдистая зона, 5 – коренные породы.

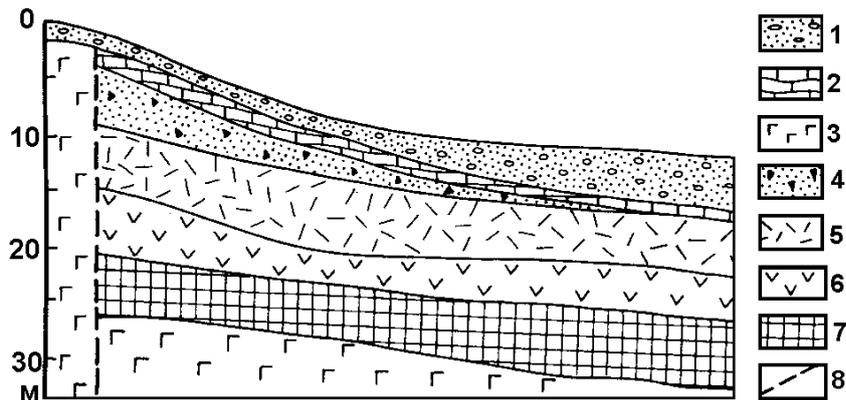


Рис. Схематический разрез латеритной коры выветривания на Среднем Тимане (по).

1 – четвертичные отложения, 2 – карбонатные породы (C_1), 3 – базальты и их туфы (D_3), 4 – железистый панцирь (кираса), 5 – структурные бокситы, 6 – каолинитовая зона, 7 – гидрослюдистая зона, 8 – разлом.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ОБСТАНОВКА					РЕЗКОВОССТАВОВАТЕЛЬНАЯ ОБСТАНОВКА (H ₂ S)					
Интенсивность миграции	K _x					K _x				
	100	10	1	0,1	0,01	100	10	1	0,1	0,01
Очень сильная миграция	S, Cl, Br, I					Cl, Br, I				
Сильная миграция			Ca, Na Mg, F, Sr, Zn, U, Mo, Se					Ca, Na Mg, F Sr		
Средняя миграция			Si, K, Mn, P, Ba, Rb, Ni, Cu, Li, Co, Cs, As, Ti, Ra					Si, K, P Rb, Li, Cs, Tl, Ra		
Слабая и очень слабая миграция			Al, Fe, Ti, Zr, Y, Nb, TR, Th, Be, Ta, Sn, Hf, Pd, Ru, Rh, Os, Pt					Al, Ti, Zr, V, Zn, Ni, Cu, TR, Nb, Co, Sc, Be, Ta, Sn, U, Mo, Hf, Se, Pd, Ru, Rh, Os		

Рис. 11. Ряды миграции элементов в окислительной и восстановительной сероводородной обстановках (по А.И.Перельману, 1979).

Водородный потенциал в основных типах вод в зоне гипергенеза

Кислые торфяные болота – 4. Воды буроугольных месторождений -5. Бессточные воды аридной зоны – 9. Содовые озера – 10. Кратерные озера – 1-3. Рудничные воды колчеданных месторождений – 1,9. Воды в скоплениях самородной серы в песчаниках – 1,9. Вода насыщенная углекислотой – 5. Океаническая вода - 8,2-8,5. Раствор, насыщенный карбонатом кальция – 10,03.

Геохимия осадочного процесса.

Осадочные породы образуются в результате взаимодействия литосферы, атмосферы и живого вещества. Принципы геохимической классификации осадков были сформулированы еще В.М.Гольдшмидтом. К.Ранкама и Т.Сахама дополнили его классификацию, выделив:

1. Остаточные продукты (неразложившийся материал химического и физического выветривания).
2. Гидролизаты – продукты гидролиза, дающие начало глинам, бокситам.
3. Оксидаты – преимущественно гидроокислы железа и марганца, возникающие в участках водных бассейнов, богатых кислородом.
4. Редусаты – осадки, образовавшиеся в восстановительных условиях (сульфиды и др.).
5. Продукты хемогенного осаждения – осадки, образовавшиеся при превышении предела растворимости соединений.
6. Эвапориты – осадки, образовавшиеся при испарении природных растворов.
7. Биолиты – органогенные осадки.

Закономерности осаждения растворенных в водной среде химических элементов в осадочном процессе отражена на рис. 12 (по Н.М.Страхову, 1963). Образующиеся при этом конечные ассоциации минералов химических осадков в зависимости от величины pH и eH среды приведены на диаграмме В.Крамбейна и Р.Гаррелса (рис. 13), а также в известных схемах осадочной дифференциации вещества Л.В.Пустовалова и Страхова (см. соответствующий подраздел далее).

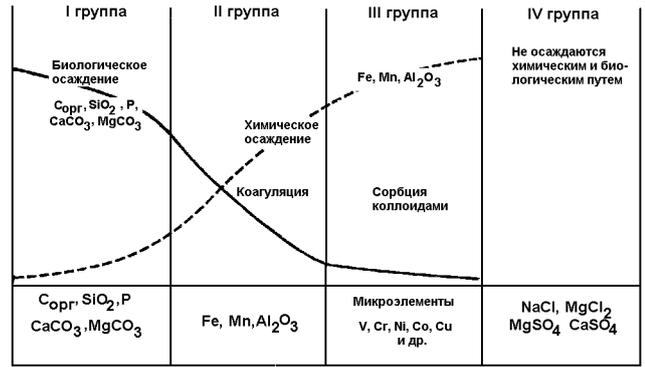


Рис. 12. Схема осаднения растворенных веществ в водной массе современных морей (по Н.М.Страхову. 1963).

Химическая дифференциация осадков. Различия в интенсивности миграции разных элементов в зоне гипергенеза определяет и их поведение в процессе миграции и отложения в виде осадка. Эти различия отражены в схемах химической дифференциации вещества Л.В.Пустовалова и дополненной Н.М.Страховым. Химическую дифференциацию Л.В.Пустовалов сводил к последовательному выпадению из путей миграции соединений в порядке возрастания их растворимости, т.е. геохимической подвижности. Так, по его представлениям еще на континенте выпадает основная часть растворенного железа, а более растворимые соединения марганца сдвинуты в сторону моря и их главные месторождения приурочены к прибрежно-морским осадкам, где они часто ассоциируют с кремнеземом. Основная масса кремнезема также выпадает не на суше, а в прибрежной зоне моря, даже более мористой по сравнению с отложением марганца, Часть кремнезема связывается с соединениями железа и глиноземом и дает силикаты железа (глауконит, шамозит и др.), в которых преобладает уже двухвалентное железо, более подвижное, чем трехвалентное. Дальше от берега выпадает карбонат кальция. Но в этой схеме не учитывается влияние климата (самые растворимы соединения сульфаты и хлориды вообще отлагаются в особых условиях и выпадают из этой схемы). Недоучитывается в этой схеме также роль органического вещества. Н.М.Страхов предложил отдельные схемы дифференциации вещества для гумидного и аридного климата а также для кларковых и рудных концентраций вещества в осадках (рис. 13, 14, 15).

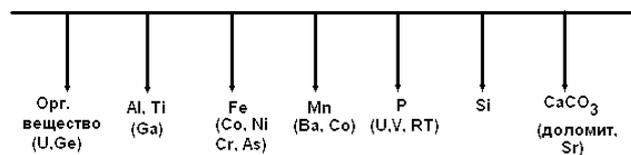


Рис.13. Схема химической дифференциации вещества во влажном климате (по Н.М.Страхову). (RT – редкие земли).

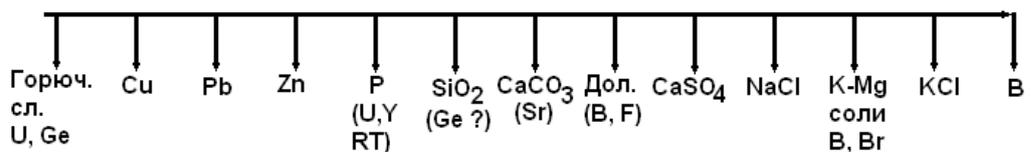


Рис.14. Схема химической дифференциации вещества в аридном климате (по Н.М.Страхову).

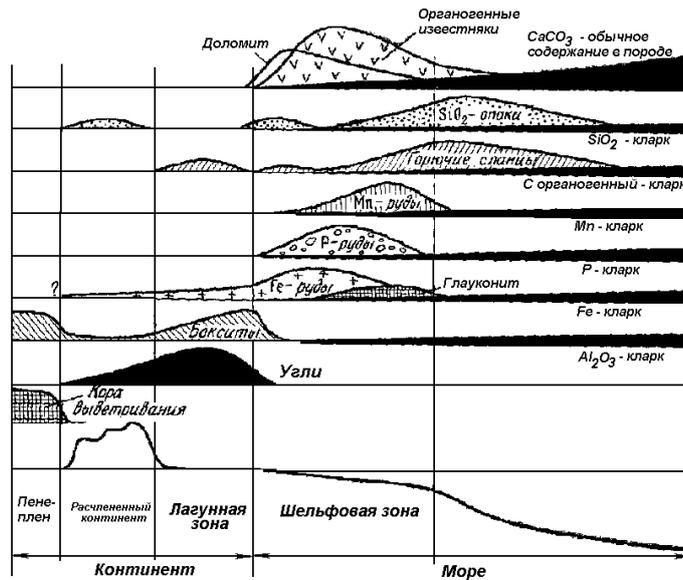


Рис.15. Последовательность выпадения осадков (по Н.М.Страхову).

Геохимическая классификация элементов по особенностям гипергенной миграции (по А.И.Перельману, 1975)

Воздушные мигранты

Активные

O	H	C	N	J
---	---	---	---	---

Пассивные

Ar	He	Ne	Kr	X	Rn
----	----	----	----	---	----

Водные мигранты

Очень подвижные ($K_x = n \cdot 10 - n \cdot 100$)

Анионы

S	Cl	B	Br
---	----	---	----

Подвижные ($K_x = n$)

Катионы

Ca	Na	Mg	Sr	Ra
----	----	----	----	----

Анионы

F

Слабоподвижные ($K_x = 0, n$)

Катионы

K	Ba	Rb	Li	Be	Cs	Ti
---	----	----	----	----	----	----

Мигрируют преимущественно как анионы

Si	P	Sn	Ge	Sb
----	---	----	----	----

Подвижные и слабо подвижные в окислительной и инертные в
редоквосстановительной среде

Энергичная миграция в кислых и
слабокислых водах окислительной
обстановки и низкая подвижность в
нейтральных и щелочных водах
(преимущественно катионы)

Энергичная миграция в кислых и
щелочных водах (преимущественно
катионы)

Zn	Ni	Cu	Pb	Cd	Hg	Ag
----	----	----	----	----	----	----

V	U	Mo	Se	Re
---	---	----	----	----

Подвижные и слабоподвижные в восстановительной глеевой среде и инертные в окислительной

Fe	Mn	Co
----	----	----

Малоподвижные в большинстве обстановок
Слабая миграция с образованием химических соединений

Al	Ti	Zr	Cr	TR	V	Nb	La	Th	Sc	Ta	W	Hf	In	Bi
							Te							

Не образуют или почти не образуют химических соединений (самородные металлы)

Os	Pb	Ru	Pt	Au	Rh	Ir

Геохимические барьеры в водных бассейнах. Емельяновым выделяется 8 горизонтальных и 9 вертикальных геохимических барьеров, которыми определяются хомогенная садка химических элементов. Это - граница фотосинтеза, граница наддонной воды и осадка, область выхода холодных глубинных вод (зона апвеллинга) и др.

Конечные ассоциации химических осадков в зависимости от Eh и pH среды. Эти ассоциации приведены на рис. 16. Основными границами изменения парагенетических ассоциаций является граница нулевых значений кислородного потенциала (предел существования органического вещества в осадке), граница, разделяющая парагенезисы окислов и гидроокислов железа и марганца от парагенезисов карбонатов этих элементов. Здесь обращает внимание наклон этой границы, отражающий, тот факт, что в условиях щелочной среды (например, в морском бассейне) смена этих парагенезисов происходит в слабовосстановительных условиях. Еще две границы на этой диаграмме отражают появление в парагенезисах осадков сульфидных минералов и предел образования известняков.

Палеосоли. По определению зарубежных авторов (обзор их взглядов на проблему приведен в работе Михайлова) представляют собой комплексы пролювиальных, делювиальных, элювиальных образований, возникших на поверхности примитивных пустынь докембрия и раннего палеозоя, приурочены к континентальным перерывам. В них устанавливаются урановые, полиметаллические, золоторудные месторождения. Их можно, в какой-то степени рассматривать как древние почвы.

14. ГЕОХИМИЯ ДИАГЕНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

Диагенетические процессы в терригенных отложениях.

Эталоном диагенетических процессов считается восстановительный субаквальный диагенез, широко распространенный в краевых эпиконтинентальных морях и в шельфовой зоне Мирового океана. Ведущим процессом в этой модели является микробиологическое разложение органического вещества, сопровождаемое сульфатредукцией и возникновением значительных масс углекислоты и сероводорода. Диагенез в морской воде с нормальной соленостью происходит в щелочных восстановительных условиях. В этом процессе установлено три этапа, которым соответствуют три слоя осадка. Верхний слой составляет десятки сантиметров. Кислородный потенциал здесь изменяется от +0,1 до -0,1 вольта, а водородный потенциал составляет здесь 7,5-7,8. В этом слое происходит деструкция органического вещества бактериями, идет восстановление сульфатов до сероводорода и образование сульфидов железа, растворение карбонатов и фосфатов.

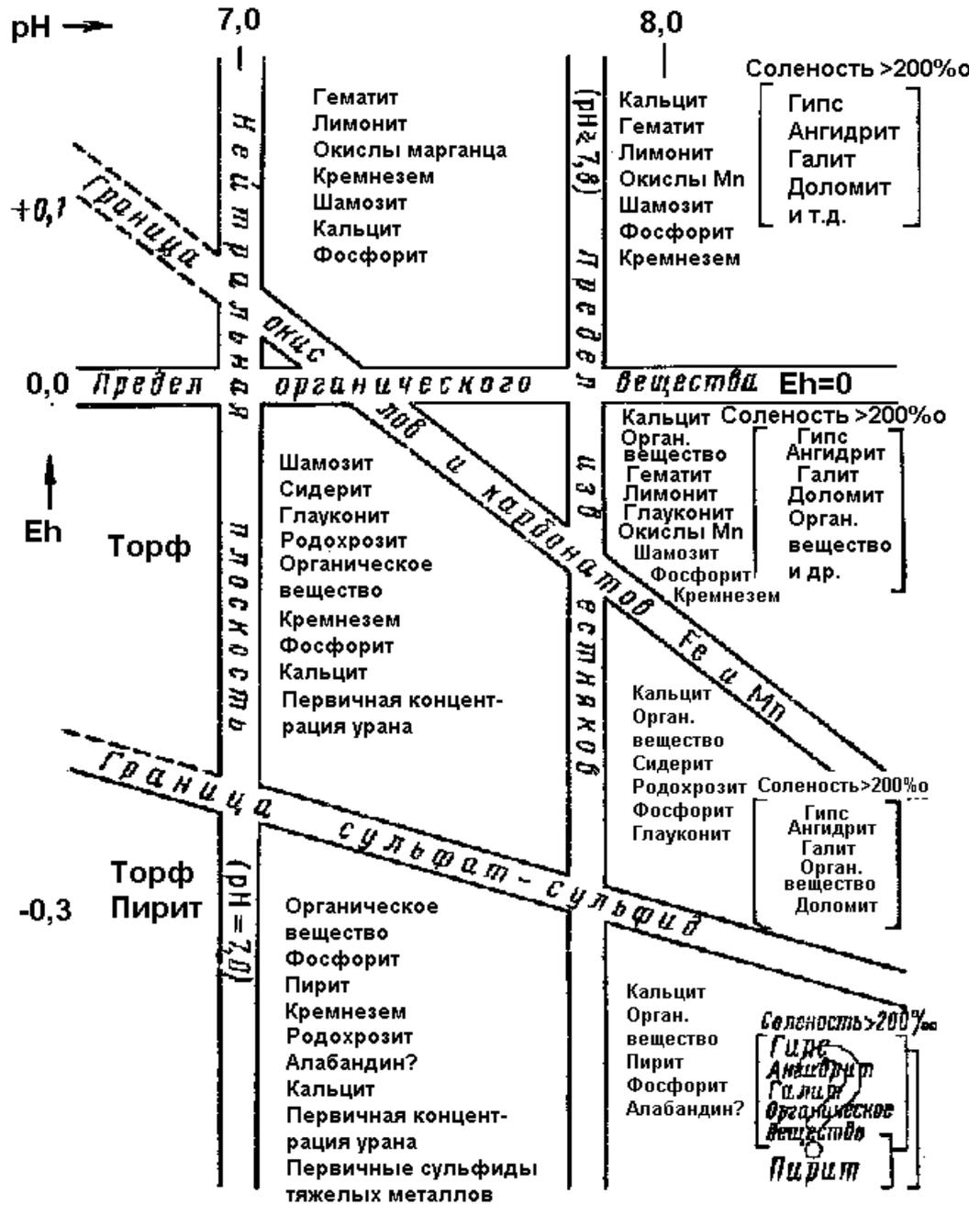


Рис. 16. Конечные ассоциации в химических осадках и характерные для них условия среды в зависимости от Eh и pH (по В.Крамбейну и Р.Гаррелсу, 1952).

Во втором слое, составляющем первые метра осадка, деструкция органического вещества уже затруднена, кислородный потенциал достигает $-0,2$ - $-0,3$ вольта, а водородный потенциал возрастает, т.к. снижается деятельность бактерий. Здесь осаждаются карбонаты железа и магнезия.

В третьем слое, имеющем толщины в десятки метров бактериальная деятельность затухает. Воды из сульфатно-хлоридных переходят в щелочно-хлоридные. В поровых растворах отмечаются восстановительные щелочные условия. Здесь идет отложение конкреций гидротроилита, сидерита.

В пелагических частях современного океана, в связи с дефицитом органического вещества осадки проходят стадию окислительного субаэробного диагенеза. Здесь отсутствуют видимые проявления восстановительных процессов, а главным результатом миграции вещества является формирование железомарганцевых конкреций.

Диагенетические процессы в континентальных условиях в лесных заболоченных ландшафтах характеризуются оторфованием органических остатков (гумификация, битуминизация и др.). Кислород здесь быстро расходуется на окисление органического вещества и в болотах формируется глеевая обстановка. Эти воды растворяют карбонаты железа и марганца и ряд рудных компонентов. Эти компоненты на прилегающих участках цементируют пески, галечники. Отмечается замещение монтмориллонита каолинитом.

Геохимические фации по Г.И.Теодоровичу. Аутигенные минералы осадочных пород являются индикаторами физико-химических условий среды седиментации. Г.И.Теодоровичем установлены парагенетические ряды аутигенных минералов в зависимости от изменений кислородного и водородного потенциалов. Так показателем окислительной среды являются гидроокислы железа, слабо восстановительной или нейтральной – сидерит, глауконит, резко восстановительной – пирит. Минералы группы каолинита осаждаются в кислой среде, а группы монтмориллонита – в щелочной.

15. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ВОДОНОСНЫХ ГОРИЗОНТАХ (ГЕОХИМИЯ ЭПИГЕНЕЗА)

Водоносные горизонты окислительного ряда. Породы водоносных горизонтов окислительного ряда имеют обычно желтый или рыжий цвет, обусловленный пленками гидроокислов железа, покрывающими частицы пород. Наличие кислорода в водах определяет возможность существования аэробных бактерий, окисляющих органические вещества. В складчатых областях, в районах развития изверженных пород и горного рельефа кислород по трещинам проникает на многие сотни метров. В то же время в заболоченных равнинах Севера кислород отсутствует и в грунтовых водах.

Кислородные воды и окислительные процессы могут проникать глубже зоны восстановительных процессов, в водоносные горизонты, содержащие восстановители (углистое и битумное органическое вещество, пирит и другие сульфиды, сидерит. В таком горизонте развиваются окислительные процессы, серая окраска пород в связи с лимонитизацией сменяется желтой, бурой, красной. Такие интервалы пород определяют как **зоны пластового окисления**. Они в форме языков вдаются в сероцветные отложения. Водоносные горизонты с окислительной средой расчленяются на сернокислые, кислые и другие классы. Ряд элементов в пределах зоны пластового окисления (уран, ванадий и др.) переходят в миграционное состояние и выносятся на те уровни, где роль кислорода сходит на нет, Здесь они могут отлагаться на восстановительных барьерах, образуя месторождения.

Водоносные горизонты глеевого ряда. Водоносные горизонты глеевого ряда распространены в пластовых и трещинных водах тундры, тайги, влажных тропиков. В глеевых водах характерно высокое содержание растворенного железа (до 28-30 -100 мг/л). Глеевые растворы бывают гидрокарбонатными, содовыми, образуют хлоридные рассолы. Оглеение часто обусловлено миграцией битумов, нефти, газоконденсата, соляных вод, обогащенных углеводородами.

16. ГЕОХИМИЯ БИОСФЕРЫ

Биосфера. Все пространство верхних горизонтов Земли с проявлениями органической жизни принято называть биосферой. Этот термин был введен в науку Ж.Б.Ламарком (1744-1829) для обозначения мира живых существ, населяющих Землю. Современное представление о биосфере разработал В.И.Вернадский. По этим представлениям в понятие «биосфера» входит не только все живое вещество Земли (что следует называть биомассой), но и среда их обитания (собственно биосфера). Общая масса живого вещества в биосфере Земли оценивается в $2,4 \cdot 10^{12}$ т.

В.И.Вернадский выдвинул следующие положения о роли живого вещества в истории Земли:

1. В течение всего геологического времени не наблюдались лишённые жизни геологические эпохи.

2. Современное живое вещество генетически связано с живым веществом всех прошлых геологических эпох.

3. В течение геологического времени не было резкого изменения влияния живого вещества на окружающую среду.

4. Живое вещество захватывает значительную часть атомов, составляющих вещество земной поверхности.

5. Живые организмы – важный фактор поверхностной миграции химических элементов.

Поведение элементов в биосфере определяется как их химическими свойствами, так и величиной кларка. Живое вещество биосферы в основном состоит из "легких" химических элементов с атомными массами, не превышающими 60 (Si, C, Ca, K, Na, H, O,

S, Mg, Cl, Fe). Качественно в организмах обнаружены инертные газы. Be, Sc, Ga, Zr, Ag, Au, Pt и др. элементы. Отношение содержаний химических элементов в живом веществе к кларку – называется **биофильностью элементов** (см. справочную часть пособия). Наибольшей биофильностью обладает углерод. Среднее содержание углерода в земной коре (его субкларк) по А.Б.Ронову и А.А.Ярошевскому составляет 0,07%. С переходом от более древних отложений к молодым субкларки увеличиваются. Связано это, видимо, с потерей органического углерода при метаморфизме пород, но, может быть, в какой-то степени, и с общей эволюцией в развитии органического мира.

Образование живого вещества – негэнтропийный процесс – рост упорядоченности, организации, сложности, разнообразия строения вещества. (т.е. уменьшение энтропии в организме). Но это уменьшение энтропии в организмах сопровождается огромным увеличением ее в окружающей среде, т.е. нельзя говорить о неприменимости второго закона термодинамики к живым организмам.

В настоящее время охарактеризованы две формы концентрации жизни:

жизненные пленки, прослеживаемые на огромных площадях (например, планктонная пленка океана);

сгущения жизни, имеющие локальное распространение (пойменные сгущения жизни, тропические и субтропические леса гумидных областей и др.).

В настоящее время биомасса всех организмов суши примерно в 800 раз превышает биомассу океана, причем растения по массе резко преобладают над животными. По способу питания и отношению к внешней среде различаются организмы автотрофные, потребляющие неорганические минеральные вещества и гетеротрофные, питающиеся другими организмами. К автотрофным относятся зеленые растения, к гетеротрофным – все животные и часть растений. Все живые организмы состоят из протоплазмы, которая не встречается в косной материи биосферы. Живая протоплазма состоит из углеводов, жиров, воды и нуклеиновых кислот. Все основные части протоплазмы, за исключением воды, состоят из сложных соединений углерода. Живые организмы избирательно используют элементы из внешней среды в соответствии со своими физиологическими потребностями. Все элементы, входящие в состав организмов можно подразделить на структурные элементы (C, H, O, N, P, S, Cl, Na, K, F, Mg, Si, Ca) и элементы биокатализаторы (Fe, Cu, B, Mn, I). Живое вещество извлекает из пород литосферы миллиарды тонн минеральных веществ, удерживает их в своем составе, а затем. После отмирания, возвращает в окружающую среду, где они могут принять участие в геологических процессах или вновь вовлечены в процессы жизнедеятельности. Такой процесс цикличности в поведении элементов называют биологическим круговоротом элементов (БИКом). По Н.И.Базилевичу, косное органическое вещество биосферы удерживает в своем составе $491,9 \cdot 10^9$ т минерального вещества.

При анализе геохимии живого вещества широко используют коэффициент биологического поглощения, представляющий собой отношение концентрации элемента в золе живых организмов к кларку. Очень значительное поглощение у сильных анионов – хлора, серы, фосфора (10п – 100п). Гораздо слабее поглощение у катионов кальция, магния, натрия и калия (коэффициент равен п, рис.).

		Коэффициенты биологического поглощения				
		100 n	10 n	n	0, n	0,0n - 0,00n
Элементы биологического накопления	Энергичного	P, S, Cl, Br, I				
	Сильного			Ca, Na, K, Mg, Sr, Zn, B, Se		
Элементы биологического захвата	Среднего			Mn, F, Ba, Ni, Cu Ga, Co, Pb, Sn, As Mo, Hg, Ag, Ra		
	Слабого и очень слабого			Si, Al, Fe, Ti, Zr, Rb V, Cr, Li, Y, Nb, Th, Sc Be, Cs, Ta, U, W, Sb, Cd		

Рис. 17. Ряды биологического поглощения элементов (по А.И.Перельману, 1989).

Специфика химического состава отдельных растительных групп проступает достаточно отчетливо. Так для мхов характерно интенсивное поглощение железа, (коэффициент поглощения равен 1), для хвощей – кремния (1), для грибов – фосфора (206) и др. Злаки богаты кремнеземом, бобовые – кальцием. Морские водоросли накапливают элементы, характерные для морской воды (Mg, Na, K, S, Sr, F, B и обеднены Ca, Mn, Al).

Для наземных растений особенности химического состава объясняются геохимическими условиями территории произрастания. Например, в районах расположения цинковых и никелевых и медных месторождений, все организмы характеризуются повышенным содержанием этих металлов.

У морских организмов отношение содержания металлов в организмах (на сухой вес) к их содержанию в морской воде измеряются десятками и сотнями тысяч (для титана, железа, марганца, никеля и кобальта).

Процесс фотосинтеза. Фотосинтез зеленых растений представляет собой мощный космический процесс, вовлекающий в годовой оборот огромные массы вещества Земли и определяющий высокий кислородный потенциал ее атмосферы и в целом – биосферы. Фотосинтез – окислительно-восстановительная реакция, протекающая при участии хлорофилла зеленых Растений за счет энергии солнечных лучей. В схематическом виде процесс фотосинтеза может быть изображен реакцией:



Таким образом, за счет поглощения воды и углекислоты синтезируется органическое вещество и выделяется свободный кислород. Простейшим продуктом фотосинтеза является глюкоза. Фотосинтез создает огромный геохимический эффект, который определяется как сумма всей массы углерода, ежегодно вовлекаемой в построение органического вещества биосферы. Расчеты показывают, что ежегодно растительность суши усваивает $2 \cdot 10^9$ т углерода (10^{11} т углекислоты), при этом продуцируется около 266 млрд. тонн кислорода.

Процессы хемосинтеза. Помимо фотосинтеза имеются и другие процессы, в результате которых живые организмы создают из минеральных элементов окружающей среды органическое вещество своего тела. Необходимую энергию они получают за счет различных химических реакций. Например, были обнаружены группы микроорганизмов, способные окислять аммиак до солей азотистой а затем азотной кислоты.

Органическое вещество в зоне диагенеза. Органическое вещество, поступающее в зону диагенеза становится одним из важнейших и активнейших факторов геохимических процессов. В минеральной среде осадков ОВ является донором электронов, регулируя более, чем другие компоненты, напряженность окислительно-восстановительных реакций, определяющих возможность миграции и концентрирования химических элементов с переменной валентностью. Некоторые биологические соединения и продукты их распада способны к прямому взаимодействию с ионами металлов, в результате чего происходит их накопление в составе ОВ современных и ископаемых осадков. А.И.Перельман считает, что органическое вещество – одно из самых эффективных геохимических барьеров в зоне гипергенеза.

Биохимический состав живого вещества и продукты его распада.

Белки. Химический состав белков (в %)– углерода – 50,6 – 54,5, водород – 6,5-7,3, кислород – 21,5 – 23,5, азота – 15,0 – 17,6, серы 0,3-2,5, фосфора – 0,5 – 0,6. После гибели организма белки распадаются на аминокислоты, которые практически полностью минерализуются.

Углеводы – составляют 70 – 80 % состава сухого вещества в растениях. В животных организмах их около 2%. В их состав входят углерод, кислород и водород. Одной из основной формой углеводов является целлюлоза. При разложении углеводов образуется углекислота. Разложение целлюлозы в анаэробной среде при диагенезе происходящее под влиянием деятельности микроорганизмов приводит к образованию углекислоты метана, водорода, уксусной кислоты и др. соединений.

Лигнин. Главная функция лигнина при разложении ОВ – формирование гуминовых кислот.

Липиды. Растворяются только в органических растворителях. Это сложные эфиры глицерина и жирных кислот. Конечными продуктами их превращения являются жирные кислоты, стеарины, углеводороды.

Смолы. Это смеси кислот, сложных эфиров, углеводородов. Они также не растворимы в воде. Обычно очень долго сохраняются в ископаемом состоянии.

Металлы в растениях. Многие металлы, находящиеся в растениях в ничтожных концентрациях и получивших название «микроэлементов» играют исключительно важную роль в жизненных процессах, в нуклеиновом обмене, фотосинтезе, биосинтезе белков. Благодаря способности менять свою валентность, некоторые металлы занимают центральное место в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в растениях. Такие элементы, как железо, марганец, кобальт, никель, цинк, благодаря незаполненности валентных оболочек, приобретают возможность участия в реакциях, ускоряющих биохимические процессы в клетках. В филогенезе усилилось концентрирование растениями Al, Ca, Ti, Cr, Mn, Cu и др. элементов. А.п.Виноградовым разработана классификация химических элементов по способности концентрироваться в растениях, имеющая важное значение при биогеохимических методах поисков месторождения полезных ископаемых.

Первый тип – все растения имеют повышенные концентрации элементов при повышенном их содержании в почве. Это Li, Be, B, F, Na, Al, Mg, As, Pb и др.

Второй тип – элементы селективно накапливающиеся в некоторых растениях (Se, Au, V, Cj и др.).

Металлы в нефтях. В золах всех нефтей (составляет от 0,001 до 0,05%) обнаруживаются металлы в том или ином количестве. Среди них преобладают элементы семейства железа: железо, марганец, хром, никель, ванадий, титан (10^{-2} – 10^{-7} %). В целом в нефтях обнаружено более 40 элементов. Но лишь содержания никеля и ванадия существенно превышают кларковые.

Металлы в горючих сланцах. Минеральная часть сланцев состоит из кальцита, доломита, гидрослюд, монтмориллонита, каолинита, кварца, пирита и др. Органическая составляющая – кероген, преобразованное органическое вещество. В последовательности

убывания коэффициентов концентрации (кларков концентрации) в них встречаются рений, молибден, селен, теллур, ванадий, никель, серебро и др. Для многих элементов не совсем ясны формы их присутствия в сланцах, однако роль ОБ в их концентрации – очевидна.

17. ГЕОХИМИЯ ЛАНДШАФТОВ

Геохимия ландшафтов изучает закономерности миграции химических элементов в географической оболочке Земли. Она имеет дело с закономерностями миграции вещества в той оболочке Земли, которая является местом жизни человека. Ландшафт такое же фундаментальное понятие естествознания как «химический элемент», «минерал», «почва». Ландшафт – большая и сложная неравновесная динамическая система земной поверхности, в которой происходит взаимопроникновение элементов лито- гидро- и атмосферы. К ландшафтному уровню организации А.И.Перельман относит «элементарный ландшафт» и «геохимический ландшафт». К более высокому уровню относится биосфера.

Элементарный ландшафт. По Б.Б.Полынову элементарный ландшафт должен представлять один определенный тип рельефа, сложенный одной породой или наносом и покрытый в каждый момент своего существования определенным растительным сообществом. По А.И.Полынову критерием выделения элементарного ландшафта необходимо учитывать возможность распространения данного элементарного ландшафта на значительно большей площади. Вследствие миграции химических элементов элементарный ландшафт неоднороден в вертикальном направлении. Он расчленяется на надземную часть ландшафта, почву, кору выветривания, водоносный горизонт.

Типы элементарных ландшафтов по условиям миграции химических элементов. В основе учения о геохимических ландшафтах лежит понятие об элементарных ландшафтах – участках земной поверхности, характеризующихся единообразием условий гипергенной миграции химических элементов. По условиям миграции химических элементов Б.Б.Полынов выделил 3 основных формы элементарных ландшафтов: элювиальные, супераквальные (надводные) и субаквальные (подводные) (см. рис.). А.И.Перельман предложил термин элювиальный заменить на автономный.

В зависимости от вида миграции химических элементов выделяют три основных ряда элементарных ландшафтов: абиогенные (механическая и физико-химическая миграция), биогенные (с ведущим значением биогенной миграции), культурные (преобладает социальная миграция).

Геохимический ландшафт – парагенетическая ассоциация сопряженных элементарных ландшафтов, связанных между собой миграцией химических элементов.

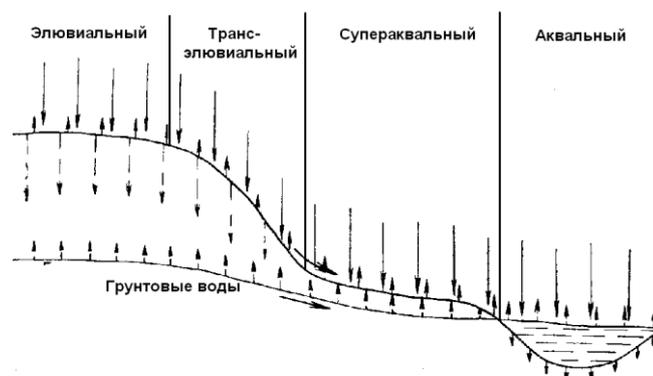


Рис. 18. Схема элементарных ландшафтов по Б.Б.Полынову ().

Элювиальные поверхности (ландшафты) – это поверхности плоских водоразделов, для которых характерно глубокое залегание грунтовых вод не оказывающих заметного влияния на почву и растительность. Вещество и энергия в этом случае поступают в ландшафт из атмосферы и через атмосферу, а с твердым или жидким боковым стоком поступления веществ не происходит. Для формирующихся здесь элювиальных почв характерно вымывание на некоторую глубину части растворимых веществ и образование в пределах почвы иллювиальных горизонтов (горизонтов вымывания). Б.Б.Полынов дает следующую сжатую характеристическую элювиальным ландшафтам: элювиальные элементарные ландшафты характеризуются залеганием на водоразделах, независимостью процесса почвообразования от грунтовых вод, отсутствием притока материала путем жидкого или твердого бокового стока, наличием расхода материала путем стока и просачивания, составом растительности, приспособленной к борьбе с просачиванием и выносом минеральных элементов, формированием в профиле почв иллювиальных горизонтов, а в течение длительных геологических периодов, остаточных форм древней коры выветривания. Таким образом, для элювиальных ландшафтов, как и для любых других ландшафтов, характерны как аккумуляция и веществ (например из атмосферы), так и их вынос. А.И. Перельман предлагает термин элювиальный заменить на «автономный».

В отличие от автономных для **субаквальных (подводных) ландшафтов** характерен принос материала с жидким и твердым боковым стоком: речной или озерный ил растет снизу вверх и может быть не связан с подстилающей породой. В водоемы поступают все химические элементы и соединения, слагающие окружающие водораздельные пространства, но в первую очередь элементы более подвижные, накопление которых типично для субаквальных ландшафтов. Условия разложения остатков растений и животных в автономных и подводных ландшафтах различны, так же как различны получающиеся продукты (гумус и сапрпель).

К третьей категории элементарных ландшафтов относятся **надводные (супераквальные) поверхности**, отличающиеся близким залеганием грунтовых вод. Последние оказывают существенные влияния на ландшафт т.к с ними поступают различные вещества вымытые из коры выветривания и почв водоразделов. В супераквальных ландшафтах возможно значительное накопление химических элементов, главным образом, обладающих наибольшей миграционной способностью. Продукты выветривания из автономного ландшафта поступают с поверхностным и подземным стоком в пониженные элементы рельефа и оказывают существенное влияние на формирование подводных и надводных ландшафтов, поэтому подводные и надводные ландшафты могут быть названы подчиненными, т.к. их особенности в значительной степени зависят от ландшафтов водоразделов.. Автономия водоразделов понимается именно в смысле отсутствия поступления жидкого и твердого стока от надводных и подводных ландшафтов.

А.И.Перельман выделил 4 **группы** геохимических ландшафтов в соответствии с особенностями биологического кругооборота воздушных мигрантов (С, О, Н, N): 1)лесные, 2)луговые и степные, 3)тундровые, 4)примитивно-пустынные. В каждой из этих групп, в зависимости от вида растительности, объема ежегодно продуцируемой биомассы, ее состава и скорости разложения растительного опада, выделяются различные **типы** ландшафтов.

Деление геохимических ландшафтов на **классы** определяется составом типоморфных элементов и ионов водной миграции (Ca, Mg, Na, Cl, S, HCO₃ и др.).

По величине рН природные воды ландшафта разделяются на 4 класса: 1)сильнокислые с рН<3; 2)кислые и слабокислые с рН от 3,5 до 6,5; 3)нейтральные или слабо щелочные с рН от 6,5 до 8,5; 4)сильнощелочные с рН>8,5. В природных условиях в ландшафтах преобладающее значение имеют слабые кислоты (углекислота, органические кислоты)и сильные основания (Na, K, Ca, Mg). Поэтому наибольшее распространение имеют ландшафты, характеризующиеся слабокислой реакцией среды (лесные и тундровые на

равнинах), нейтральной реакцией (горно-лесные и горно-тундровые), нейтральной и щелочной реакцией (степные и пустынные). Сильнокислые воды обнаруживаются лишь в локальных участках, например в зонах окисления сульфидных месторождений или в связи с вулканической деятельностью.

Окислительные условия в ландшафтах определяются господством кислородной обстановки, связанной со свободным кислородом атмосферы и процессом фотосинтеза. Восстановительная обстановка возникает в условиях обилия разлагающихся органических остатков, главным образом растительного опада и под действием микроорганизмов. Различают восстановительную бессероводородную обстановку (глеевую) и восстановительную сероводородную.

Показателем смены окислительно-восстановительных условий является изменение окраски пород: красные и бурые тона, обусловленные соединениями трехвалентного железа характеризуют окислительную обстановку. Серо-зеленые и сизые тона свойственны соединениям двухвалентного железа, характеризуют восстановительную обстановку.

Биологический круговорот атомов. Миграция химических элементов в ландшафте определяется двумя противоположными и взаимосвязанными процессами: 1) образованием живого вещества из элементов окружающей среды; 2) разложением органических веществ. В совокупности указанные процессы образуют биологический круговорот атомов (БИК).

В ландшафтах преобладают те же элементы, что и в литосфере, но в них большую роль играют С, Н₂, N, Cl, поступающие главным образом из атмосферы и гидросферы. В участках медных, цинковых и свинцовых месторождений Cu, Zn, Pb могут быть главными элементами. В минералах редкие катионы обычно связываются с распространенными анионами, а редкие анионы – с распространенными катионами. Поэтому в ландшафтах известны сульфаты. Карбонаты, фосфаты редких металлов и селенаты, ванадаты, арсенаты распространенных катионов (CaSeO₄, NaSeO₄ и др.).

Типоморфные химические элементы. Химические элементы, определяющие существенные и характерные особенности данного ландшафта, именуется *типоморфными*. К ним относятся Ca, H, Fe, S, Cl. Соответственно говорят о кальциевых, кислых и др. ландшафтах.

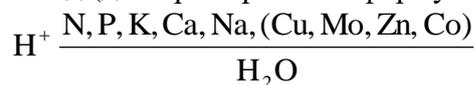
Ряды геохимических ландшафтов. В зависимости от вида миграции химических элементов выделяют три основных ряда элементарных и геохимических ландшафтов:

1. Абиогенные ландшафты, для которых характерна только механическая и физико-химическая миграция.

2. Биогенные ландшафты с ведущим значением биогенной миграции и подчиненным ролью физико-химической и механической.

3. Культурные ландшафты, своеобразие которых определяется преобладанием техногенной миграции.

Геохимическая формула ландшафта. Геохимическая формула автономного ландшафта имеет следующий вид (для примера взята формула кислых влажных тропиков:



Здесь перед дробью вписывается типоморфный элемент ландшафта, в числителе – элементы дефицитные в ландшафте. Они перечисляются соответственно возрастанию их кларков концентраций. В знаменателе указываются избыточные элементы.

18. ЭЛЕМЕНТЫ ПРИКЛАДНОЙ ГЕОХИМИИ

Геохимическое поле. Геологическое пространство, охарактеризованное значениями среднего содержания химического элемента как функциями координат и времени (Соловов, 1985). Для изучения геохимического поля проводятся измерения содержаний химических элементов путем геохимического опробования в отдельных точках

наблюдений или непрерывно. Термину «опробование» придается широкий смысл – оно выполняется с отбором проб с последующим их анализом или без пробоотбора, путем контактных или дистанционных определений химического состава природных образований.

По результатам измерений геохимического поля составляют карты и разрезы в изоконцентрациях или строятся графики по линиям опробования.

Геохимическая аномалия. Среди отклонений от общего уровня содержаний химического элемента по профилю опробования следует различать явные аномалии, единственным критерием которых является коллективный геологический опыт.

Априорные представления о явных геохимических аномалиях позволяют уточнить понятие о **местном геохимическом фоне**, за величину которого принимается среднее содержание химического элемента в пределах однородного участка, в удалении от явных аномалий.

Другую группу содержаний элементов-индикаторов оруденения, отклоняющихся от среднего уровня, образуют слабые геохимические аномалии, для выделения которых привлекаются вероятностно-статистические методы.

Обычно для химических элементов критерием отнесения точки геохимического поля к геохимической аномалии является условие:

$$C_a > C_{\phi} + 3 \sigma \text{ или } C_a < C_{\phi} - 3 \sigma$$

(при учете, что содержания элементов не могут принимать отрицательных значений).

где C_{ϕ} - фоновая концентрация элемента, определяемая как среднее арифметическое концентраций химического элемента в массиве данных, отражающих результаты опробования по какому-либо объекту;

σ - среднеквадратическое отклонение содержаний элемента в массиве данных.

(немного изменить). Природные и антропогенные геохимические аномалии связаны с концентрированным состоянием химических элементов. Это состояние следует рассматривать как временное, поскольку все основные процессы протекающие в биосфере ведут к рассеиванию химических элементов.

Мультипликативные аномалии. Для того, чтобы не пропустить слабые аномалии, связанные с рудными зонами (т.е. для усиления полезного сигнала об оруденении) можно выделять так называемые мультипликативные аномалии. Для их построения во всех пробах производят перемножение содержаний m элементов-индикаторов. В этом случае контрастность мультипликативной аномалии возрастает в такое же число раз. Для тех же целей рассчитываются мультипликативные или аддитивные коэффициенты или отношения, представляющие произведения элементов (или их сумм – для аддитивных коэффициентов) или отношения элементов, накапливающихся на альтернативных гипсометрических уровнях рудных тел. Соответственные названия имеют построенные по этим коэффициентам ореолы (рис.).

Первичный геохимический ореол месторождений. Зона повышенных содержаний рудных или сопутствующих элементов в околорудных (коренных) породах, образованная одновременно с рудным телом в результате тех же процессов эндогенного, экзогенного или метаморфогенного минералообразования, именуется его первичным ореолом. Граница между рудным телом и его первичным ореолом часто имеет не геологический, а временный экономический смысл.

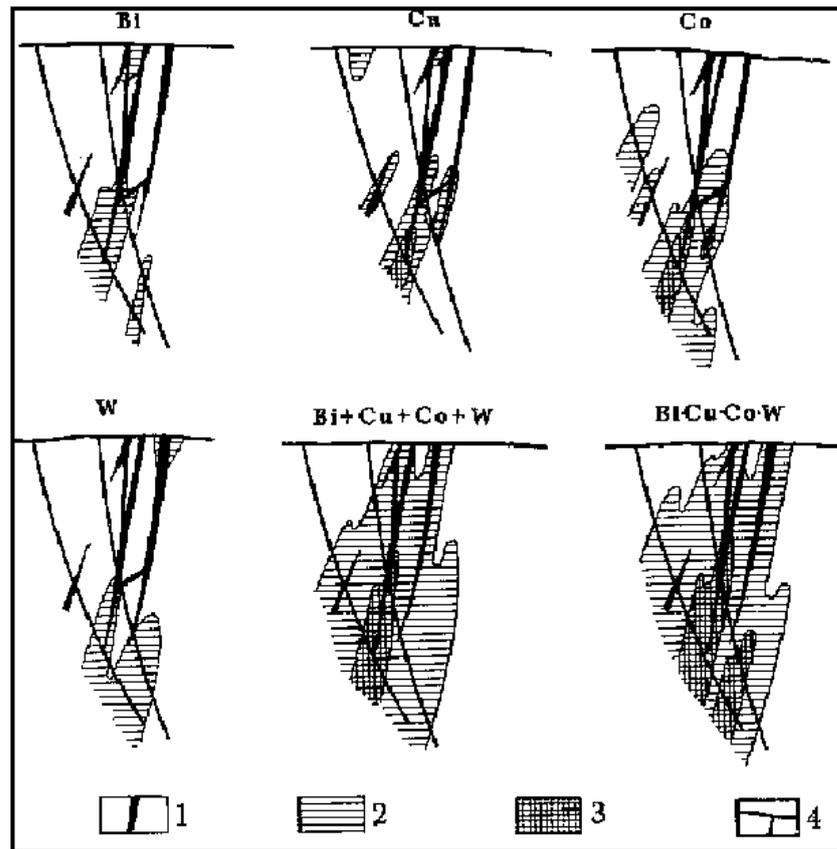


Рис. 19. Первичные (моноэлементные, аддитивные, и мультипликативные) ореолы вокруг тел золоторудного месторождения (по С.В.Григоряну).

1 – кварц-золоторудные жилы; 2,3 – содержание элементов в ореоле, % (2 – Bi – 0,0001-0,001, Cu – 0,01-0,1, Co – 0,0005 – 0,001, W – 0,0003-0,001, сумма – 10-100Б произведение – 1-10, 3 – Cu – 0,1-0,5, Co – 0,001-0,008, сумма – 100-1500, произведение 10-720000); 4 – опробованные сечения.

Вторичный геохимический ореол. Каждая геохимическая аномалия вслед за своим образованием подвергается воздействию внешних факторов, приводящих к перераспределению (миграции) слагающих ее компонентов. В результате происходит постепенное рассеивание и ликвидация сформировавшихся аномалий. Аналогично происходит и процесс рассеивания природных и техногенных месторождений.

Зона повышенных концентраций элементов первичной аномалии, характеризующаяся промежуточными значениями между их высокими содержаниями и низкими фоновыми значениями во вмещающих средах, носит название **вторичного ореола рассеивания** геохимической аномалии или месторождения.

Область повышенных содержаний компонентов аномалии, возникающая на путях твердого, жидкого или газообразного потока, характеризуемая дальнейшим убыванием аномальных концентраций компонентов, называется **потоком рассеивания** (рис.).

Первичные геохимические аномалии в соответствующих условиях способны образовывать **гидрохимические, биогеохимические и атмохимические ореолы и потоки рассеивания**. Все эти геохимические аномалии вследствие всеобщей миграции химических элементов и непрерывного обмена между геосферами тесно взаимосвязаны.

Геохимические съемки. Исследования геохимического поля с целью поисков месторождений полезных ископаемых ведутся методами геохимических съемок. В основе их лежит систематическое измерение содержаний химических элементов вдоль заранее выбранных направлений-профилей или маршрутов.

Геохимические методы поисков. Различные методы поисков месторождений полезных ископаемых применяются в объемах, определяемых оценкой их геолого-экономической эффективности.

Гидрохимический метод. Гидрохимические поиски месторождений полезных ископаемых основаны на исследовании химического состава природных и поверхностных вод.

Наиболее благоприятными объектами для гидрохимических поисков являются месторождения минеральных солей – различных природных хлоридов и сульфатов. Среди рудных месторождений наиболее благоприятными объектами гидрохимических поисков являются сульфидные и особенно медно-колчеданные месторождения. Природные воды обогащаются рудными элементами при гипергенном окислении сульфидных руд. В подземных водах, омывающих окисляющееся сульфидное месторождение, образуются гидрохимические ореолы и потоки рассеяния рудных элементов и сульфат-иона. Содержания рудных элементов в кислых рудничных водах окисляющихся колчеданных залежей могут достигать огромной величины (в мг/л): Cu – 45600, Zn – 50300, Ni – 30000 и т. п. Повышенные, аномальные концентрации сохраняются в речных и подземных водах на расстояниях до 500-1000 метров, иногда до нескольких километров от месторождения.

Ярчайшей гидрохимической аномалией, фиксирующей скрытое медноколчеданное месторождение под чехлом юрских конгломератов и палеоген-четвертичных глин мощностью до 100 м, является сульфатное озеро Гай на Южном Урале (у народа именующееся чаще как купоросное).

Эти методы эффективны при поисках месторождений калийных солей и бром и йод-содержащих минеральных вод, где обычно используется анализ изменений в водах бром-хлорного отношения (Br/Cl).

Чрезвычайно эффективная область применения гидрохимического метода – поиски месторождений зон пластового окисления. Рудные тела этих месторождений, получившие название «роллов» формируются из природных вод на восстановительном барьере.

Атмогеохимический метод. Атмогеохимические (газовые) поиски месторождений полезных ископаемых основаны на исследовании состава подземной атмосферы – химического состава газов, насыщающих горные породы вблизи дневной поверхности. Областью применения этого метода вначале были поиски месторождений нефти и газа по определениям содержаний углеводородов в пробах подпочвенного воздуха (автор метода В.А.Соколов). В дальнейшем были разработаны газортутные съемки. Разработаны также методы поисков рудных месторождений по содержаниям в почве углекислого газа, метана, сернистого газа.

Установление ореолов нефтяных и газовых месторождений. Первичные ореолы нефтяных и газовых залежей представлены, обычно, прямыми индикаторами (углеводородными газами). Для выявления газовых ореолов проводится газовый каротаж, позволяющий определить содержание углеводородных газов в промывочной жидкости, выходящей из скважин в процессе бурения, так как нефтегазовые горизонты отличаются повышенным содержанием углеводородных газов. Методика этих исследований аналогична методике проведения газового каротажа при атмогеохимических поисках. Первичные ореолы рассеянной нефти выявляют с помощью люминесцентного анализа, которому подвергается и промывочная жидкость.

Биогеохимический метод. Биогеохимические поиски месторождений полезных ископаемых основаны на исследовании химического состава живого вещества (прежде всего состава растений). Содержания элементов определяются обычно в золе растений, и в почвах, на которых они произрастают.

Термобарогеохимические методы. Предполагает использование различных методов изучения первичных и вторичных включений в минералах, содержащих реликты

минералообразующих растворов (см. рис. 1): методы гомогенизации, декрепитации включений.

Геохимические методы при поисках нефти и газа. В основе геохимических методов поисков газонефтяных месторождений лежит теория осадочно-миграционного происхождения нефти. Согласно которой рассеянное органическое вещество осадочных горных пород в условиях длительного прогибания крупных участков земной коры служит источником образования углеводородов (УВ). В том или ином количестве рассеянные УВ содержатся во всех породах стратисферы, определяя повсеместное существование их фоновых содержаний в геохимическом поле. Миграция жидких и газообразных УВ из материнских пород в пласты-коллекторы и ловушки приводит к формированию газонефтяных залежей. Сопутствующее и последующее рассеяние УВ ведет к образованию над залежами геохимических аномалий в твердой, жидкой и газообразной формах. Миграция УВ газонефтяной залежи через перекрывающие породы изменяет их физико-химические характеристики и газовый состав подземной атмосферы, ведет к формированию зоны аномальных формирований микроэлементов, к появлению минеральных новообразований.

Основные регионально-геохимические понятия.

Геохимические эпохи. Периоды специфического накопления отдельных элементов или целых ассоциаций элементов (например, эпохи галогенеза с накоплением калийных и магниевых солей и др.). **Понятие геохимических эпох адекватно термину «металлогенические эпохи».**

Металлогеническая специализация региона. Близко к понятию геохимических провинций – геохимически однородных областей, характеризующихся определенными ассоциациями химических элементов (по А.Е.Ферсману).

Геохимические горизонты (ГГ) – по Я.Э.Юдовичу [] — сравнительно узкие стратиграфические интервалы осадочной оболочки, существенно обогащенные каким-либо химическим элементом (или их группами) по сравнению с кларковым уровнем. Возникновение наиболее крупных геохимических горизонтов (ГГ) может быть поставлено в связь с крупными тектоническими «перестройками» или рубежами—преобразованиями эндогенных режимов, происходящими через космически обусловленные интервалы времени, равные 75—80 млн лет. Результатом их является (по В.О.Соловьеву []) площадное преобразование типов седиментогенеза, магматизма и тектогенеза. Согласно В. О. Соловьеву [35], в фанерозое такие рубежи фиксируются в позднем визе, поздней перми, келловее, туроне и миоцене. Менее уверенно такие рубежи выявляются в середине венда, конце кембрия, в конце силура и в среднем ордовике. Эти рубежи относительно кратковременны, а синхронные преобразования проявляются в разной форме. Примером ГГ является, мощный пик скорости фосфатонакопления в верхнем мелу Средиземноморья (обусловивший формирование гигантских месторождений фосфоритов в Северной Африке), когда скорость седиментации фосфора подскочила от $-50 \text{ мкмоль Р/см}^2$ за 1000 лет в альбе до -1700 в кампане, объясняют глобальной причиной: повышением уровня океана и усилением циркумэкваториальной циркуляции в Тетисе [60]. Крупные черносланцевые эпохи в докембрии, как показал В. Е. Закруткин [15], были примерно синхроничны эпохам карбонатонакопления (рис. 2). По его мнению, общей причиной этих двух процессов было поступление в биосферу в эпохи глобальных диастрофизмов эндогенного CO_2 , а именно ювенильного (вулканогенного) и *иного*). Как полагает В. Е. Закруткин, избыток CO_2 поглощался живым веществом в фотосинтезе, что и создавало возможность карбонатонакопления: «Карбонатное осадконакопление в раннем докембрии стало возможным лишь после появления живых организмов с хорошо функционирующим фотосинтетическим аппаратом (например, синезеленые водоросли). В процессе фотосинтеза эти организмы утилизировали избыточную углекислоту из морской воды и тем самым создавали благоприятные кислотно-щелочные условия для садки карбонатов» [15, с. 418].

Я.Э.Юдовичем выделяются следующие типы ГГ:

1. Терригенные ГГ. Источником химических элементов являются горные породы (или руды) континента. В сингенезе этот материал подвергается эрозии, перемещается в бассейн седиментации и затем захороняется в форме обломочных или аутигенных минералов. В эпигенезе терригенный материал мобилизуется и переоткадывается в теле ГГ. Наглядным примером образования терригенных ГГ являются *потоки рассеяния* рудного вещества, образующиеся при разрушении рудных месторождений. Так, на Тимане и п-ове Канин давно обнаружены *титаноносные горизонты* как в составе метаморфических сланцев рифейского фундамента, так и в осадочном чехле.

2. Талассогенные ГГ. Источником химических элементов являются горные породы (или руды) океанического дна. Как блестяще показано В. В. Масленниковым на уральском материале, горные породы или руды дна (например, титаноносные базальты или сульфидные постройки-«курильщики») эродируются, диспергированный материал разносится течениями и захороняется в осадках [26].

3. Гидрогенные ГГ. Непосредственным источником химических элементов является раствор (притом что источник питания самого раствора может быть различным). Самым очевидным примером таких ГГ являются горизонты эвапоритов — сульфатных и хлоридных (реже нитратных или боратных) солей, а также горизонты вторичных карбонатов. Среди гидрогенных ГГ много эпигенетических — их доля здесь гораздо более значительная, чем среди других генотипов. В частности, большой популярностью пользуется идея *катагенетических* ГГ, порожденных элизионным или рассольным катагенезом

22. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛЕКЦИЙ ДЛЯ СПЕЦИАЛЬНОСТИ :»ГЕОЛОГИЯ НЕФТИ И ГАЗА» И «ГЕОЛОГИЯ».

Сероводородные бассейны мира и их возможная роль в осадочном рудообразовании

Сероводородная залежь Черного моря не является единственной в мире; современные сероводородные бассейны пользуются довольно широким распространением в озерных, морских и океанических обстановках.

Распространение современных сероводородных бассейнов в водах Мирового океана в общих чертах оно совпадает с областями, где продукция фитопланктона велика и, по данным Е.А. Романкевича [1977], превышает 250 мг С/м^2 в сутки. Хотя классификация современных сероводородных бассейнов чрезвычайно условна, среди них различаются водоемы с устойчивым, неустойчивым и с периодически возникающим сероводородным заражением К водоемам с устойчивым сероводородным заражением относятся Черное море, впадина Кариако в Карибском море, впадина Орка в Мексиканском заливе, некоторые фиорды Норвегии и Швеции и, возможно, озеро-фиорд Нитинат в Британской Колумбии. Типичным примером бассейнов этой группы является рассмотренное выше Черное море, в котором сероводород распространен в толще воды мощностью более чем 2100 м на площади около 420325 км^2 . Согласно данным В.П. Гончарова с соавторами [1965], сероводородсодержащие воды в «водоеме» занимают объем в 492158 км^3 .

Еще одну группу сероводородных проявлений в Мировом океане представляют апвеллинги. В этих областях периодического подъема глубинных вод на шельфы, особенно характерных для Перуанского, Гвинейского, Калифорнийского, Североафриканского и Аравийского побережий, заражение вод сероводородом представляет экологическое бедствие и повторяется через определенные промежутки времени (3-7 лет). Это явление иногда достигает огромных масштабов и сопровождается массовыми заморами рыб, птиц и млекопитающих. В Гвинейском апвеллинге, в заливе Уолфиш-Бей, гибель рыбы происходила в полосе длиной в 300 и шириной в 50 км, запах сероводорода распространялся на расстояние 40 км, а суда и постройки на суше обрастали сульфидами

Анализ приведенного выше материала позволяет считать, что современные сероводородные бассейны образуют своеобразный ряд, на одном конце которого располагаются водоемы с устойчивым заражением, а на другом - с эфемерным. Развитию устойчивого сероводородного режима чрезвычайно благоприятствует вертикальное расслоение морских вод и формирование в бассейнах галоклина или термоклина - рубежей, разделяющих зоны с разной плотностью, соленостью вод или температурой. В то же время следует иметь в виду, что расслоенность морских вод всегда относительна.

В целом можно считать, что современные сероводородные скопления в Мировом океане отражают разные стадии развития заражения — от появления первых признаков H_2S в наддонных водах до образования устойчивых сероводородных впадин и, наконец, до их деградации и полного исчезновения.

В водах сероводородных бассейнов интенсивно концентрируются биогенные химические элементы (фосфор, кремний, азот), а также марганец, отчасти железо и некоторые другие металлы. Так, например, в Черном море концентрируются значительные количества фосфора. В кислородной зоне содержание фосфора обычно невелико и колеблется в пределах от 5 до 136 мкг/л; благодаря жизнедеятельности организмов оно варьирует во времени и пространстве. Однако в более глубокой части водоема его содержания быстро возрастают и стабилизируются, достигая 157 мкг/л на глубине 300 м и 222 мкг/л на глубине 750 м. Еще ниже, на отметках 1000-2000 м, количество фосфора в среднем колеблется от 217 до 243 мкг/л. Основная масса фосфора представлена его минеральными формами; органический фосфор составляет ничтожную долю его растворенной массы.

В целом, содержания фосфора, растворенного в сероводородной зоне Черного моря, во много раз превышают содержания этого элемента в кислородсодержащих областях Мирового океана. С.Х. Фонселиус [] подсчитал общую массу фосфора, заключенную в сероводородных водах; она оказалась равна $95,7 \times 10^6$ т. Так как промышленные запасы крупнейшего в Евразии Каратауского фосфоритоносного бассейна оцениваются в $2,2 \times 10^8$ т фосфора [Яншин, Жарков, 1986], нетрудно оценить грандиозность накоплений фосфора в Черном море; здесь сосредоточена примерно 1/3 часть запасов пяти крупнейших фосфоритовых месторождений Каратау (Казахстан).

В сероводородсодержащей зоне Черного моря наряду с фосфором накапливается растворенный кремнезем. В зоне развития фитопланктона, на глубинах до 150-200 м, широким распространением пользуются диатомовые и силикофлагелляты, использующие кремнезем для строительства раковин; здесь формируется диатомовая взвесь, а содержания растворенного в водах кремнезема колеблются от 1467 до 3371 мкг/л. В области сероводородного заражения содержания растворенного кремния стабилизируются, но по направлению ко дну медленно возрастают от 4224 мкг/л на глубине 300 м и до 8300 мкг/л на глубине 2000 м. Характерно, что накопление растворенного кремния в глубинных водах Черного моря резко отличает этот водоем от кислородсодержащих морей и океанов.

Сероводородные воды Черного моря являются также концентратором растворенного марганца. Согласно данным В.В. Мокиевской [1961] и Б.А. Скопинцева [1979], минимальные содержания этого металла в зоне 0-50 м не превышают 20-; 25 мкг/л. В самой верхней части сероводородной зоны находится максимум; здесь содержания растворенного марганца достигают 250-350 мкг/л, а по более современным данным даже 440-490 мкг/л. Однако еще глубже его содержания снова падают и стабилизируются вокруг значений 230-250 мкг/л.

Необходимо отметить, что среднее содержание марганца в морской воде оценивается в 0,016 мкг/л, а это означает, что кларк концентрации растворенного марганца в сероводородной зоне Черного моря достигает значений 14300-30600 и более. Б.А. Скопинцев и Т.П. Попова [1963] подсчитали, что в анаэробной зоне моря присутствует около 130×10^6 т марганца. Такая масса металла обычно извлекается из 520×10^6 т высококачественной руды с содержанием полезного компонента, равным 25%. Согласно

представлениям Д.Г. Сапожникова [1984], количество растворенного в водах моря марганца соизмеримо с запасами крупного марганцевого месторождения чиатурского типа.

В сероводородных водах Черного моря многие исследователи отмечали концентрацию растворенных железа, кобальта, никеля и других рудных компонентов. Особенно интересно поведение растворенного железа, которое в верхней части сероводородной зоны накапливается до 40-50 мкг/л; эти содержания 1200—1500 раз превосходят кларковые содержания железа в морской воде.

В целом, несмотря на несколько ограниченный фактический материал, характеризующий геохимию сероводородных бассейнов, можно считать доказанным, что в их аноксидных водах постоянно концентрируются фосфор, кремний, марганец и железо, т.е. элементы, обычно накапливающиеся в иловых водах стадии диагенеза осадков. С одной стороны, эти факты указывают на генетическую связь формирования современных сероводородных бассейнов с накоплением рассеянного органического вещества в илах, усилением микробиологической сульфатредукции и экспансии новообразованного сероводорода (и CO_2) в наддонные воды. В этих случаях при благоприятных гидродинамических условиях и ослаблении окислительных реакций, противоборствующих поступлению H_2S в окружающую среду, происходит интенсивное «разрастание» сероводородных залежей в воде.

С другой стороны, возникает предположение, что разрушение сероводородных залежей путем окисления сероводорода и его перехода в растворимую форму SO_4 может при благоприятных обстоятельствах служить мощным источником осаждающихся элементов - фосфора, кремния, марганца и железа. Так как фаціальными «следами» сероводородных бассейнов в осадочных толщах являются черносланцевые отложения черноморского типа, можно предположить, что их парагенетическое сочетание с рудными месторождениями фосфора, кремния, марганца и железа отражает именно разрушение сероводородных скоплений в геологическом прошлом.

Геохимические процессы в инфильтрационных и элизионных бассейнах

Среди вод, возникающих и циркулирующих в стратисфере, выделяются два типа образований - инфильтрационные и элизионные воды. Им соответствуют два разных гидродинамических типа осадочных бассейнов.

К инфильтрационным бассейнам принадлежат области прогибания, расположенные в пределах тектонически-устойчивых областей, главным образом, на платформах. Обычно они представляют собой сравнительно неглубокие впадины, построенные по типу артезианских бассейнов. Типичными примерами подобных образований могут служить Московская, Северо-Двинская и Вятско-Камская синеклизы, Ангаро-Ленский бассейн, Чу-Сарысуйская впадина и др. Для них характерны относительно небольшие мощности осадочного чехла (2-3 км), что отражает чрезвычайно вялый тектонический режим и склонность к эпейрогеническим колебаниям.

Благодаря тому, что в периферической части осадочный чехол такой «тектонической чаши» оказывается обычно вскрыт эрозией, в наиболее проницаемые пласты-коллекторы с дневной поверхности попадают атмосферные и почвенные вадозные воды, которые по законам гидростатического напора мигрируют по ним обычно в направлении от областей питания к областям разгрузки, к тем участкам, где наиболее проницаемые горизонты оказываются «вскрытыми» реками и ручьями. В целом, движение вод здесь имеет центростремительную направленность - от периферии бассейна к его центру. Характерно, что интенсивное движение инфильтрационных вод осуществляется в верхних частях разреза; в более глубоких его частях водообмен обычно бывает затруднен, что вызывает соответствующие изменения в составе подземных вод.

Для инфильтрационных бассейнов типично развитие прямой гидрохимической зональности: наименее минерализованные воды распространены в верхних этажах, тогда как с глубиной общая их минерализация обычно возрастает; в этом же направлении

сульфатные и карбонатные воды сменяются хлоридными. Характерно также, что в пределах фундамента обычно здесь господствуют невысокие температуры, редко превышающие 40-60°C.

В пределах инфильтрационных систем довольно часто формируются разнообразные эпигенетические месторождения урана и редких элементов; здесь же происходит разрушение и окисление нефтяных газовых месторождений. В некоторой степени инфильтрационные процессы взаимодействия осадочных пород и вод можно рассматривать как преддверие стадии выветривания.

Кислородсодержащие вадозные воды аридных областей часто содержат значительное количество легкорастворимых соединений поливалентных элементов, таких как U^{+6} , V^{+5} , Mo^{+6} , Se^{+6} , Re^{+} , которые в одних случаях попадают в них из поверхностных или почвенных вод, а в других - заимствуются из вмещающих подземные воды пластов-коллекторов или дренируемых массивов магматических пород. Потеря этими водами кислорода на контакте с восстановителями обычно сопровождается трансформацией поливалентных металлов; они переходят в формы более низкой валентности (U^{+4} , V^{+3} , Mo^{+4} , Re^{+4} , Se^{-4} или даже Se^{-2}), теряют высокую подвижность и фиксируются в поровых пространствах коллекторов виде твердой минеральной фазы.

Многokrатное повторение процесса растворения и осаждения рудных компонентов на фоне стабилизации продвижения фронта окисления в проницаемых пластах может иногда способствовать образованию эпигенетических рудных скоплений - пластово-линзовидных тел, «роллов», гнезд, замещений растительных остатков и т.п.

Для инфильтрационных ураново-редкометалльных месторождений самые типичные рудные тела, имеют форму «роллов». В сечении эти тела уподобляются полумесяцу, «рога» которого обращены вверх по восстанию пластов-коллекторов. Возникновение таких своеобразных рудных кольматаций связано с замедлением движения пластовых вод в подошве и кровле пласта-коллектора и увеличением скорости; движения в их середине. Процессы рудообразования особенно усиливаются в тех участках, где наблюдаются скопления восстановителей и возрастает геохимическая; контрастность между геохимической характеристикой пластовых руд и вмещающих пород. При этом восстановителями могут быть скопления нефти, угля, газообразных углеводородов, сероводорода, водорода и др.

Сульфатсодержащие вадозные воды, обогащенные кислородом и элементами-примесями (U^{+6} , V^{+5} , Mo^{+6}), проникая в карбонатный пласт-коллектор с поверхности, вначале окисляет железо, марганец и органическое вещество; в результате этого процесса в зоне, непосредственно прилегающей к области питания, фиксируются многочисленные гидроксиды Fe и Mn и полностью исчезает органическое вещество ($C_{орг}$), переходящее в CO_2 и удаляемое в атмосферу.

Более сложные процессы протекают в нижележащей зоне, расположенной между нефтяной залежью и полосой окисления; здесь, по данным микробиологических исследований, концентрируются сульфатредуцирующие и водородобразующие бактерии, которые резко преобладают над другими формами бактериальной жизни. В результате деятельности бактерий в краевой части нефтяной залежи происходит восстановление сульфатов, растворенных в пластовых водах, и образуется сероводород, который тут же реагирует с восстановленными металлами вод и пород, создавая разнообразные включения сульфидов. В свою очередь, окисление органического вещества рождает интенсивное растворение и переосаждение карбонатов. Наконец, само погребенное органическое вещество нафтоидов под действием аэробного, а позднее и анаэробного окисления испытывает ряд характерных изменений; происходит утяжеление углеводородов и превращение их в керитоподобные битумоиды.

Все эти геохимические реакции способствуют развитию двух характерных минералогическо-геохимических подзон во вмещающих породах; в первой из них протекают

преимущественно процессы пиритизации и полного исчезновения органики (отбеливание карбонатных пород), а во второй концентрируются сульфиды и оксиды рудных компонентов, усиленно реализуются процессы сорбции металлов органикой из пластовых вод, окремнение и декарбонизация (стилолитобразование) и, таким образом, формируются рудные скопления, окаймляющие нефтяную залежь с ее лобовой стороны. Они имеют форму «ролла» в вертикальном сечении, а в плане выглядят как сложно построенные овальные тела, вытянутые вдоль водонефтяного контакта нефтяной линзы. Как правило, в сечении рудное тело крайне неоднородно; в каждой его части преобладает один или другая рудный компонент, благодаря чему иногда можно его рассматривать как целую систему «роллов», вложенных друг в друга и различающихся по составу руд. Еще ниже по падению пласта-коллектора, в тыловой части нефтяной залежи и в наиболее глубоко погруженной зоне, тяготеющей к области разгрузки, обычно распространены геохимически слабо измененные породы.

В отличие от инфильтрационных, *элизионные бассейны* обычно связаны с молодыми тектоническими впадинами платформ и предгорными прогибами альпийского пояса. Примерами таких бассейнов могут служить Терско-Кумский, Азово-Кубанский. В инфильтрационных системах происходит взаимодействие проницаемых пород-коллекторов и вадозных вод. Поскольку вадозные воды всегда содержат некоторое количество растворенного кислорода и обладают ярко выраженными окислительными способностями, а многие морские и континентальные осадочные толщи наследуют от стадии диагенеза восстановительные свойства, между проникающими в глубь стратисферы водами и вмещающими их породами возникает некоторое геохимическое противоречие; в пластах-коллекторах образуется зона катагенетического окисления, которая под действием непрерывно просачивающихся вадозных вод все время увеличивается по площади и перемещается от периферии бассейна к его центру.

Глинистые отложения элизионных бассейнов являются источником воды, нефти и газа; эти газоводные флюиды переменного состава рождаются в глинах и периодически удаляются за пределы материнских толщ. Следует, однако, отметить, что глины одновременно являются и своеобразными компрессорами; сжимаясь и уплотняясь под действием возрастающей геостатической нагрузки, трансформируя свой минеральный состав, они периодически «сбрасывают» возникающие в них газоводные растворы в участки относительно низких давлений - в жесткие пласты-коллекторы (песчаники или карбонатные породы) или в зоны тектонических разломов и трещин.

Следует подчеркнуть, что газоводные растворы, выделяющиеся из глинистых толщ при их погружении на глубины до 5-6 км, представляют собой типичные гидротермы; они могут быть нагреты до температур 200-250°C, находиться под давлением до 1500-1700 атм и содержать в растворенном виде самые различные компоненты, заимствованные из вмещающих их пород - нафтиды, концентрации Fe, Mn, Ni, Co, Pb, Zn, Mo и др., а также гидрокарбонаты, хлориды, сульфаты и силикаты. Большую роль в их дальнейшей судьбе играют газы - CO₂, H₂s, CН_{n+2} и др.

Поступление этих геохимически активных и многокомпонентных образований в жесткие пласты-коллекторы или зоны повышенной трещиноватости сопровождается заметным падением давления, а это, в свою очередь, вызывает частичную дегазацию системы, ее физико-химическую перестройку и выпадение в осадок многих аутигенных минералов. Кроме того, миграция геохимически активных флюидов в ряде случаев может создавать противоречия между первичными геохимическими особенностями вмещающих пород и геохимическим существом эпигенетических растворов. К числу таких зон геохимического противоречия, связанных с элизионными системами, принадлежат вторично измененные песчаники-коллекторы, зоны приразломных изменений в красно-цветных отложениях и грязевые вулканы.

Анализ условий формирования галогенных отложений по результатам изучения включений в минералах

Эти методы разработаны О.И.Петриченко (1973) и В.М.Ковалевичем (1977). Эти приемы позволяют устанавливать состав реликтов рапы солеродного бассейна, определять рН и Eh среды минералообразования, температуры кристаллизации минералов методом гомогенизации, а так же использовать полученные данные для решения задач литостратиграфии: обоснованного выделения циклов галогенеза и установления их внутреннего строения, сопоставления достаточно удаленных разрезов прогнозирования калие- магниеносности галогенных отложений. Объем достоверной информации о физико-химических условиях седиментации, катагенеза и гипергенеза солей по получаемым в таком случае данным возрастает многократно.

Совместное использование флюидных включений в категенетических минералах и отражательной способности витринита и современных температур для изучения эволюции геотермического поля в нефтегазоносных бассейнах

При изучении нефтегазоносности недр большое значение приобретают палеогеотермические реконструкции. Изучение палеогеотермической обстановки нефтегазоносных и перспективных на нефть и газ бассейнов проводят для объяснения зональности катагенетического преобразования осадочного чехла, анализа фазового состояния углеводородов в недрах, для установления термобарических и геодинамических ситуаций, благоприятных для формирования нефтяных и газовых месторождений.

В настоящее время среди методов определения палеотемператур в осадочных породах широкое распространение получили: угле-петрографический, в основе которого лежит изучение отражательной способности витринита, расчетный (с использованием данных о современных температурах), метод термобарометрии по флюидным включениям в минералах.

Характеристика миграции химических элементов с помощью коэффициентов. Этот метод широко применяется в геохимии, который она заимствовала из петрохимии. (Ф.Ю.Левинсон-Лессинг, П.Ниггли, А.Н.Заварицкий и др.). И.И.Гинзбург геохимические особенности кор выветривания характеризовал с помощью коэффициентов окисления ($Fe_2O_3/FeO + MnO_2/MnO$). В гидрогеохимии широко используется отношение хлора к бромю (для суждения о генезисе подземных рассольных вод, степени закрытости водоносных горизонтов), в геохимии галогенеза – т.н. бром-хлорный показатель ($Br \cdot 10^3/Cl$). По отношению бария к стронцию в осадочных породах судят о солености вод бассейна седиментации. Отношения ряда элементов-лантаноидов в метаосадочных породах служат индикаторами обстановок осадконакопления.

Раздел 2. ЗАДАЧИ И ТЕСТЫ ПО ГЕОХИМИИ

Задача 1 (1 вариант)

Рассчитать средние содержания и кларки концентраций химических элементов для кайнозойских отложений Саратовского Заволжья и Хинганского рудного района (Амурская область) и сравнить их между собой исходя из приведенных ниже результатов спектрального анализа: При использовании для расчетов программы Microsoft Excel в случае содержания элементов ниже предела чувствительности метода (прочерк в таблице) ставить его количество на порядок меньше чувствительности или ноль. Данные о чувствительности спектрального метода для разных элементов даны в конце пособия.

Для микроэлементов, редко имеющих значимые содержания (малую частоту встречаемости) кларк концентрации рассчитывать для максимального и минимального содержания.

Скв. 51 (Хинган)

Н, м.	Содержание элементов в 10 ⁻³ %								
	Mn	Ni	Cr	W	V	Cu	Ag	As	B
40	15	6	8	-	6	3	0,2	-	0,5
42	20	6	8	-	6	4	0,1	-	0,3
44	20	6	8	20	6	45	0,1	-	-
46	10	0,1	2	6	0,1	8	0,3	-	0,3
48	-	2	10	8	2	30	0,1	-	-
50	-	1	6	-	1	2	0,2	-	-
52	45	10	15	60	10	60	0,1	-	-
54	-	10	10	-	10	6	0,1	30	-
56	10	-	1	-	-	1	-	-	-
58	20	-	1	-	-	1	0,3	-	-
Среднее									

Профиль 180

Расстояние по профилю	Содержание элементов в 10 ⁻³ %								
	Mn	Ni	Cr	W	V	Cu	Ag	As	B
5	60	15	10	-	10	8	-	-	-
10	45	10	10	-	10	8	-	-	-
15	60	10	10	-	10	8	-	-	-
20	30	10	10	-	10	10	-	-	-
25	30	10	10	-	10	8	-	-	-
30	45	15	10	-	8	8	-	-	-
35	45	10	10	-	10	10	-	-	-
40	45	10	10	-	10	8	-	-	-
45	60	15	15	-	10	10	-	-	-
50	20	10	15	-	15	8	-	-	-
Среднее									

Задача 1 (2 вариант)

Рассчитать и сравнить кларки концентраций химических элементов для кайнозойских отложений Саратовского Заволжья и Хинганского рудного района (Амурская область) исходя из приведенных ниже результатов спектрального анализа:

Скв. 30 (Хинган)

Н, м.	Содержание элементов в 10 ⁻³ %								
	Mn	Ni	Cr	W	V	Cu	Ag	As	B
93	45	6	10	-	6	4	0,1	20	2
95	20	8	10	-	3	3	0,2	20	0,1
97	80	15	15	-	10	4	0,2	20	0,7
99	60	2	3	-	3	2	0,1	20	2
101	80	2	2	-	2	1	0,1	30	4
103	45	8	4	-	4	1	0,1	45	4
105	10	6	10	-	2	4	0,3	45	1
107	20	8	10	-	8	3	0,3	45	2
109	30	6	8	-	3	2	0,2	45	1
111	60	4	10	-	4	6	0,1	30	0,7
Среднее									

Профиль. 50

Расстояние по профилю	Содержание элементов в 10 ⁻³ %								
	Mn	Ni	Cr	W	V	Cu	Ag	As	B
5	60	15	10	-	6	8	-	-	-
10	45	10	10	-	10	8	-	-	-
15	60	10	10	-	10	8	-	-	-
20	30	10	10	-	10	10	-	-	-
25	30	10	10	-	10	8	-	-	-
30	45	15	10	-	10	8	-	-	-
35	45	10	10	-	10	10	-	-	-

40	45	10	10	-	6	8	-	-	-
45	60	15	15	-	10	10	-	-	-
50	20	10	15	-	4	8	-	-	-
Среднее									

Задача 1 (3 вариант)

Рассчитать и сравнить кларки концентраций химических элементов для кайнозойских отложений Саратовского Заволжья и пород скв. 176 Хинганского рудного района (Амурская область) исходя из приведенных ниже результатов спектрального анализа. Сравнить кларки концентраций сидерофильных и халькофильных микроэлементов

Скв.176 (Хинган)

Н, м.	Содержание элементов в 10 ⁻³ %								
	Mn	Ni	Cr	W	V	Cu	Ag	As	B
0-6	10	2	4	-	15	10	-	20	4
	20	1	2	-	10	6	-	20	3
	300	3	3	-	15	10	-	20	4
	45	0,1	2	-	10	10	-	20	4
	10	-	2	-	3	4	-	-	2
	-	0,1	4	-	10	10	-	20	6
30	-	-	2	-	4	8	-	20	4
	100	6	1	-	3	10	-	20	8
	10	0,7	3	10	4	15	-	-	8
	-	0,7	6	-	8	3	-	-	6
Среднее									

Профиль 500

Н, м.	Содержание элементов в 10 ⁻³ %								
	Mn	Ni	Cr	W	V	Cu	Ag	As	B
	45	15	10	-	6	8	-	-	-
	60	15	12	-	10	8	-	-	-
	45	10	12	-	10	8	-	-	-
	60	10	10	-	10	10	-	-	-
	30	10	10	-	10	8	-	-	-
	30	10	10	-	10	9	-	-	-
	45	15	10	-	6	10	-	-	-
	45	10	10	-	10	8	-	-	-
	45	10	15	-	4	10	-	-	-
	60	15	15	-	6	8	-	-	-
Среднее									

Задача 1 (4 вариант)

Рассчитать и сравнить кларки концентраций химических элементов для кайнозойских отложений Саратовского Заволжья и Хинганского рудного района (Амурская область) исходя из приведенных ниже результатов спектрального анализа. Для пород Хинганского

района сравнить кларки концентраций халькофильных и сидерофильных элементов и сделать предположение об исходном составе пород (метасоматиты здесь образуются по гранитам и эффузивам основного состава).

Скв.26 (Хинган)

Н, м.	Содержание элементов в 10 ⁻³ %									
	Mn	Ni	Cr	W	V	Cu	Zn	Ag	As	B
44-46	60	8	15	-	10	2	-	0,1	20	1
	200	10	15	-	6	2	6	0,1	-	1
	200	8	10	-	6	3	-	0,1	20	2
	30	6	15	-	8	3	-	0,1	20	1
	80	6	10	-	1	2	-	0,2	20	-
	20	8	6	-	6	3	2	0,1	20	0,7
	60	15	10	-	4	2	-	0,1	30	0,7
	60	8	8	-	6	1	6	0,1	20	0,5
	100	6	15	-	2	2	2	0,1	30	0,2
	100	2	10	-	1	3	-	0,1	20	0,3
Среднее										

Профиль 520

Н, м.	Содержание элементов в 10 ⁻³ %									
	Mn	Ni	Cr	W	V	Cu	Zn	Ag	As	B
	60	20	15	-	15	8	-	-	-	-
	60	20	15	-	20	10	4	-	-	-
	45	20	10	-	10	8	-	-	-	-
	20	10	10	-	6	6	-	-	-	-
	60	15	10	-	15	8	-	-	-	-
	45	15	10	-	10	8	-	-	-	-
	30	15	10	-	6	8	-	-	-	-
	45	15	10	-	20	10	4	-	-	-
	30	10	10	-	15	8	0	-	-	-
	30	10	10	-	10	8	-	-	-	-
Среднее										

Задача 1 (5 вариант)

Рассчитать и сравнить кларки концентраций химических элементов для кайнозойских отложений Саратовского Заволжья и Хинганского рудного района (Амурская область) исходя из приведенных ниже результатов спектрального анализа:

Скв.52 (Хинган)

Н, м.	Содержание элементов в 10 ⁻³ %									
	Mn	Ni	Cr	W	V	Cu	Sb	Ag	As	B
82-86	200	1	6	-	4	4	6	-	60	1
	10	6	8	-	2	4	6	0,2	45	1
	60	20	10	-	6	15	20	0,3	100	-
	30	8	6	-	1	10	10	0,2	60	8

	10	10	20	-	10	1	-	0,3	80	2
	30	3	6	-	4	8	-	0,3	20	-
	20	6	10	-	6	2	-	0,2	30	1
	30	3	8	-	6	8	-	0,1	30	1
	45	20	10	-	8	6	6	0,3	45	1
42-46	150	30	30	-	20	10	10	0,2	60	2
Среднее										

Профиль 502

Н, м.	Содержание элементов в 10 ⁻³ %								
	Mn	Ni	Cr	W	V	Cu	Ag	As	B
	20	6	6	-	6	4	-	-	-
	30	8	6	-	8	6	-	-	-
	30	8	6	-	6	6	-	-	-
	30	8	6	-	6	4	-	-	-
	45	6	6	-	6	4	-	-	-
	30	8	6	-	6	6	-	-	-
	30	8	8	-	6	4	-	-	-
	10	6	6	-	8	4	-	-	-
	45	8	6	-	8	6	-	-	-
	30	8	6	-	6	6	-	-	-
Среднее									

Примечание: сурьма в образцах из профиля 502 не обнаружена.

Задача 2 (1 вариант)

Дать заключение о металлогенической специализации Хинганского рудного района исходя из приведенных ниже результатов спектрального анализа метасоматических пород и предположить их состав :

Скв. 52 (Хинган)

Н, м.	Содержание элементов в 10 ⁻³ %								
	Sn	Sb	As	B	Cu	Ag	Co	Mn	Pb
	-	6	60	1	4	-	2	20	4
	-	6	45	1	4	0,2	1	30	2
	0,1	20	100	-	15	0,3	2	30	2
	0,2	10	60	8	10	0,2	2	30	2
	0,2	-	80	2	1	0,3	1	45	2
	0,2	-	20	-	8	0,3	2	30	6
	0,1	-	30	1	2	0,2	2	30	4
	0,1	-	30	1	8	0,1	2	10	3
	0,2	6	45	1	6	0,3	2	45	2
	0,1	10	60	2	10	0,2	3	30	4

(продолжение таблицы)

Скв 51

Глубина м.	Содержание элементов в 10 ⁻³ %									
	Sn	W	Pb	Ni	Cr	V	Co	Cu	Ag	Zn
40	0,1	-	3	6	8	1	-	3	0,2	4
	0,1	-	2	6	8	3	10	3	0,1	4

	0,1	20	1	6	8	1	10	4	0,1	20
-	-	6	0,3	0,1	2	-	-	45	0,3	4
	-	8	2	2	10	3	-	8	0,1	8
	-	-	0,3	1	6	-	-	30	0,2	-
	-	60	2	10	15	1	10	2	0,1	45
	0,2	-	0,3	10	10	1	-	60	0,1	-
	-	-	0,7	-	1	-	-	6	-	-
	-	-	2	-	1	-	100	1	0,3	10

Задача 3.

Рассчитать коэффициент биологического накопления микроэлементов на нефтегазоносных площадях, их кларк концентрации в почвах и превышение над фоновыми значениями согласно данным биогеохимической съемки (по С.П.Локтионову).

Содержание микроэлементов в почве

Площади	V	Cr	Ni	Cu	Ga
Фоновые концентрации	2	6	1	3	0,3
Липовская	19	12	11	7	0,5
Алтатинская	17	7	7	4	0,3

Содержание микроэлементов в золе пыли

Площади	V	Cr	Ni	Cu	Ga
Фоновые концентрации	1	1	0,1	4,0	0,01
Липовская	0,8	7,7	0,7	8,0	0,1
Алтатинская	2,0	6,5	3,0	4,2	0,09

Задача 4 (вариант 1)

Рассчитать баланс основных химических элементов при образовании метасоматических диопсид-флогопитовых и флогопитовых пород (инфильтрационный тип метасоматоза) по биотитовому гнейсу исходя из данных химического анализа и объемного веса пород (при расчете пользоваться пособием Казицина и Рудника или табл. 3 Приложений).

Зоны	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Объемный вес
1	65,62	15,03	1,99	0,87	2,50
2	51,92	4,28	16,95	20,23	3,11
3	41,48	23,65	23,65	4,52	2,63

1 зона – неизменный биотитовый гнейс, 2 – диопсид-скаполитовая порода по гнейсу, 3 – флогопитовая порода по гнейсу.

Задача 4 (вариант 2)

Рассчитать баланс основных химических элементов при образовании метасоматических диопсид-флогопитовых и флогопитовых пород (инфильтрационный тип метасоматоза) по амфибол-пироксеновому кристаллическому сланцу (гнейсу) исходя из данных химического анализа и объемного веса пород (при расчете пользоваться пособием Казицина и Рудника или табл. 3 Приложений).

Зоны	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Объемный вес
------	------------------	--------------------------------	-----	-----	--------------

1	35,88	11,44	6,18	25,32	3,04
2	40,78	11,42	12,87	13,53	3,08
3	42,28	11,88	20,82	7,28	2,76

1 зона – неизменный амфибол-пироксеновый гнейс, 2 – паргасит-диопсид-скаполит-флогопитовая порода по гнейсу, 3 – флогопит-паргасит-диопсидовая порода по гнейсу.

Задача 4 (вариант 3)

Рассчитать баланс основных химических элементов при образовании метасоматических диопсид-флогопитовых пород по граниту исходя из данных химического анализа и объемного веса пород (при расчете пользоваться пособием Казицина и Рудника, или таблицей 3 Приложений).

Зоны	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Объемный вес
1	58,74	22,88	0,21	3,78	2,48
2	45,26	17,72	5,44	21,10	2,88
3	39,10	16,50	24,06	1,02	2,63

1 зона – десилицированный гранит гранит, 2 – диопсид-скаполитовая порода по граниту, 3 – флогопитовая порода по граниту.

Задача 5

Рассчитать координаты состава растворов включений в седиментационном галите (как отражение состава рапы солеродного бассейна, табл.) и отразить на треугольной «солнечной» диаграмме (рис. 1, Приложений) полученные результаты.

Таблица

№№	2K ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺
1.	19,2	106,8	25,84	-
2.	19,5	100,1	Сл.	-
3.	21,3	95,4	22,3	-
4.	1,5	120	1,0	-
5.	31,7	79,3	25,81	-
6.	45,6	81,3	37,8	-
	12,2	35,3	8,7	-
	3,8	10,5	нет	22,0

Задача № 6

Рассчитать масштабы выноса лития при замещении гранит-пегматита десилицированным пегматитом, диопсид-скаполитовой и диопсид-флогопитовой метасоматической породой на слюдяном месторождении флогопита.

Исходные данные: Содержание лития в биотите гранит-пегматита – 231 г/т (количество биотита в граните – 3%), содержание лития в калишпате – 11,6 г/т (количество калишпата в гранит-пегматите – 60%), содержание лития в плагиоклазе – 12,5 г/т (количество плагиоклаза в гранит-пегматите – 10%). Объемный вес гранит-пегматита – 2,67. Содержание лития в десилицированном граните 3 г/т (объемный вес породы – 2,63). Содержание лития диопсид-скаполитовой породе – 11 г/т (объемный вес породы – 2,88). Содержание лития в диопсид-флогопитовой породе – 74 г/т (объемный вес породы – 2,73).

Задача № 7

Сравнить кларки концентраций химических элементов в породах Хинганского месторождения из скв. 176 и 51 и оценить, по каким породам образованы исследуемые

здесь метасоматиты, если на месторождении развиты граниты и эффузивы основного состава.

Скв. 51 (Хинган)

Н, м.	Содержание элементов в 10 ⁻³ %								
	Mn	Ni	Cr	W	V	Cu	Ag	As	B
40	15	6	8	-	6	3	0,2	-	-
42	20	6	8	-	6	4	0,1	-	-
44	20	6	8	20	6	45	0,1	-	-
46	10	0,1	2	6	0,1	8	0,3	-	-
48	-	2	10	8	2	30	0,1	-	-
50	-	1	6	0	1	2	0,2	-	-
52	45	10	15	60	10	60	0,1	-	-
54	-	10	10	-	10	6	0,1	30	-
56	10	-	1	-	-	1	-	-	-
58	20	-	1	-	-	1	0,3	-	-
Среднее									

Скв.176 (Хинган)

Н, м.	Содержание элементов в 10 ⁻³ %								
	Mn	Ni	Cr	W	V	Cu	Ag	As	B
0-6	10	2	4	-	15	10	-	20	4
	20	1	2	-	10	6	-	20	3
	300	3	3	-	15	10	-	20	4
	45	0,1	2	-	10	10	-	20	4
	10	-	2	-	3	4	-	-	2
	-	0,1	4	-	10	10	-	20	6
30	-	-	2	-	4	8	-	20	4
	100	6	1	-	3	10	-	20	8
	10	0,7	3	10	4	15	-	-	8
	-	0,7	6	-	8	3	-	-	6
Среднее									

Задача 8

Дать определение процесса изменения состава океанической воды (точка Ок) до точки Ок^I и далее до точки Ок^{II} и с чем связаны эти изменения?

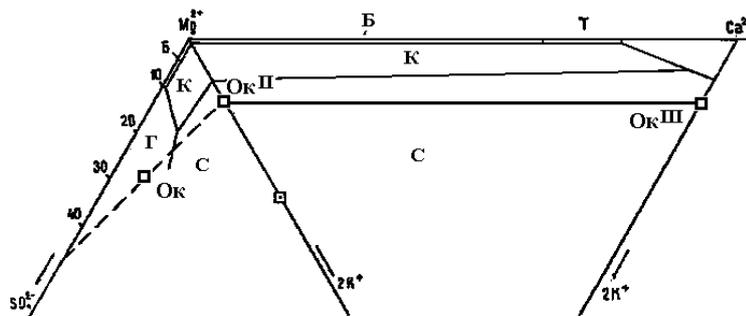


Рис. 1.

Задача 9

Нанести состав внутрисолевых рассолов Прикаспийской впадины (табл.) на генетическую диаграмму (рис. 2) и дать приближенную оценку стадии их сгущения по положению фигуративных точек на диаграмме (рис. 2).

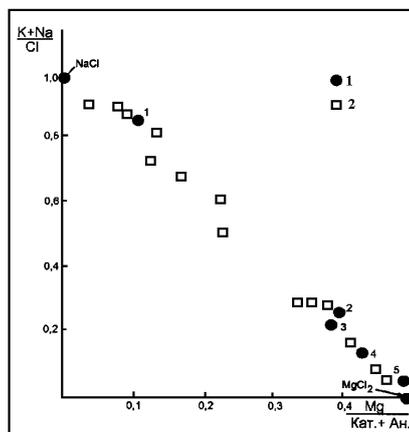


Рис. 2

Условные обозначения: 1 – рассолы на галитовой стадии, 2, 3, 4 соответственно на эпсомитовой и сильвинитовой и карналлитовой стадиях, 5 бишофитовая стадия сгущения.

Таблица

	Химический состав вод, г/л								
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	Сумма Ан=Кат	Br ⁻	Γ
1	343,6	0,04	1,1	13,63	109,4	0,4		8,8	0
2	376,3	0	0,41	87,4	73,9	3,8		2,6	0,0046
3	217,3	5,6	1,9	1,6	21,4	101,8		0,75	0,035

1 – Скв. Лободинская 10, гл. 2469 м; 2- скв.Александровская 13, гл. 3574-3590 м; 3 – скв. Демидовская 101, гл. 3954 м.

Задача 10

Сравнить содержание брома в бишофитовой породе и растворе, получающемся при добыче хлористого магния методом подземного выщелачивания в скважинах (в граммах на дм³). Для этого воспользоваться данными о содержании брома в бишофитовой породе (табл.) и растворе его выщелачивания (табл.). Необходимые справочные сведения о плотности породы см. в учебнике «Минералогия» А.Г.Бетехтина, величины атомных весов – в периодической таблице элементов (Справочник по геохимии).

Таблица

Содержание MgBr₂ в бишофитовой породе в разрезе продуктивного пласта
Городищенской площади

0,49, 0,52, 0,51, 0,47, 0,54, 0,57, 0,56, 0,58, 0,54, 0,55, 0,51

Содержание брома в растворе выщелачивания при его плотности 1,31 равно 4,24г/кг.

Задача 11

Рассчитать коэффициент накопления микроэлементов в растениях на Павловской и Первомайской нефтегазоносных площадях (Саратовское Заволжье).

	Содержания в $10^{-3}\%$						
	Mn	Ni	Pb	Cu	Sr	Li	Rb
Павловская площадь							
Стебель	10	-	0,3	2	100	0,002	0,010
Корень	10	-	0,2	2	100	0,002	0,012
Почва	20	6	2	3	10	0,004	0,010
Первомайская площадь							
Стебель	10	-	0,2	2	80	0,001	0,021
Корень	10	-	0,3	3	100	0,0013	0,007
Почва	10	8	2,0	4	10	0,0028	0,012

Задача 12

Рассчитать кларки концентрации урана и тория в базальтах и липаритах березовской свиты базальт-трахилипаритовой формации Южного Урала по результатам анализов, приведенных в табл.

Таблица

Породы	Содержания в г/т	
	U	Th
Липариты и их туфы	4,0	14,3
Базальты	0,7	3,2

Задача № 13

Рассчитать принос и вынос (баланс) химических элементов при образовании мезокайнозойской коры выветривания пород основного состава (Южный Урал) и дать их миграционный ряд (по масштабам приноса-выноса и расчет коэффициента подвижности, см. раздел о расчет баланса вещества при образовании кор выветривания). В нижеприведенной таблице даны химические анализы исходной породы и зон коры выветривания.

Расчеты провести по методу абсолютных масс Б.М.Михайлова (1958) с учетом объемного веса породы.

Расчет выполняется по формуле:

$$N = \frac{V}{100} \cdot \gamma,$$

где N – концентрация окисла в г/см^3 , V – содержание окисла в %, γ – объемный вес породы в г/см^3 .

Вариант 1

Таблица

Состав зон выветривания основных пород (в % массы)

Зоны	SiO ²	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	U
1	60,66	14,39	3,4	3,23	9,53	2,98	4,11	$1,1 \cdot 10^{-4}$
2	46,69	18,67	13,99	0,42	2,75	5,47	3,13	$1,1 \cdot 10^{-4}$
3	49,84	20,20	12,76	0,21	8,83	0,97	0,31	$1,3 \cdot 10^{-4}$
4	55,32	26,91	5,93	0,21	0,41	0,42	0,31	$1,1 \cdot 10^{-4}$

1 – невыветрелые диабазы, объемный вес – $2,73 \text{ г/см}^3$; 2 – зона выщелоченных диабазов, объемный вес – $2,37 \text{ г/см}^3$; 3 – каолинит-монтмориллонитовая зона, объемный вес – $1,49 \text{ г/см}^3$. 4 – охристо-каолинитовая зона с гиббситом, объемный вес – $1,48 \text{ г/см}^3$.

Вариант 2.

Состав зон выветривания основных пород (в % массы)

Зоны	SiO ²	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	U
1	53,16	17,4	2,83	8,53	4,58	3,99	3,5	$1,1 \cdot 10^{-4}$
2	49,8	16,46	15,54	0,07	3,84	2,93	4,08	$1,1 \cdot 10^{-4}$
3	48,58	20,17	14,28	0,15	1,8	2,4	2,02	$0,8 \cdot 10^{-4}$
4	45,0	33,36	4,7	0,15	0,42	0,5	0,3	$1,1 \cdot 10^{-4}$

1 – невыветрелые диабазы, объемный вес – $2,73 \text{ г/см}^3$; 2 – зона выщелоченных диабазов, объемный вес – $2,37 \text{ г/см}^3$; 3 – каолинит-монтмориллонитовая зона, объемный вес – $1,49 \text{ г/см}^3$. 4 – охристо-каолинитовая зона с гиббситом, объемный вес – $1,48 \text{ г/см}^3$.

Тестовые вопросы к самостоятельным работам

Тест 1.

1. Какие химические элементы более всего характерны для ультраосновных пород? Подчеркнуть правильный ответ.

Уран, литий, рубидий, цезий, медь, цинк, свинец, кадмий, хром никель, ванадий, платина

2. В каких пределах значений водородного потенциала гидроокислы алюминия не мигрируют в форме иона при гипергенезе?

1-4

4-9

Более 9

3. В каких пределах значений водородного потенциала тот же алюминий мигрирует в ионной форме при гипергенезе?

4-9

меньше 4 и больше 9

больше 4, но меньше 9

Тест 2.

1. Какие из указанных ниже элементов являются литофильными?

Рубидий, цезий, кальций, железо, ванадий, хром, медь, золото, кадмий (правильное – подчеркнуть)

2. Какие из тех групп элементов являются халькофильными?

Рубидий, цезий, кальций, железо, ванадий, хром, медь, золото, кадмий

3. Чем определяется водородный потенциал в океанических водах?

Избыточным содержанием натрия

Содержанием кальция

Избытком катионов по сравнению с содержанием в них ионов хлора и сульфат-иона

4. Присутствие какого аутигенного минерала в осадке указывает на слабо восстановительные условия?

Пирита

Сидерита

Лимонита

Тест 3.

1. Присутствие какого аутигенного минерала в осадке указывает на окислительные условия?

Пирита

Сидерита

Лимонита

2. Являются ли почвы

абиогенными

биогенными

биокосными геохимическими системами?

3. По каким критериям можно оценивать величину кислородного потенциала в магме?

По составу породы

По валентности химических элементов в минералах?

По составу газов во включениях минералообразующей среды в минералах

Тест 4

1. Что такое талласофильность элементов? Какова талласофильность хлора?

Более 100

Более 10

Более 1

2. Что такое биофильность химического элемента?

Среднее содержание элемента в золе растений

Отношение среднего содержания элемента в биосфере к кларку

Отношение содержания химического элемента в золе растений к его количеству в почве

3. На каких геохимических барьерах зоны гипергенеза идет отложение малахита и азурита

на кислом

на щелочном
на восстановительном

Тест 5

1. Какой элемент имеет наибольшую биофильность?

- сера
- фосфор
- углерод

2. К какому химическому типу относятся современные океанические воды по классификации специалистов, занимающихся изучением процессов галогенеза?

- Хлоридно-кальциевому
- Сульфатно-магниевому
- Гидрокарбонатному

3. На каком геохимическом барьере четырехвалентный уран будет переходить в шестивалентную форму и мигрировать

- кислом
- окислительном
- восстановительном.

Тест 6.

1. В чем заключается процесс прямой метаморфизации морской воды и какими компонентами и процессами она вызывается?

- В изменении ее солености
- В увеличении содержания иона сульфата
- В потере морской водой ионов сульфата

2. Какие компоненты из указанных определяют глеевые условия среды в гипергенезе?

- Сероводород
- Соединения железа
- Органическое вещество

3. Какие из этих элементов являются сидерофильными
алюминий, кремний, кальций, медь, кадмий, цинк, ванадий, никель, хром
(правильное подчеркнуть)

Тест 7.

1. У каких элементов химическое сродство к кислородом будет наибольшим?

У меди, кальция, свинца

2. У каких элементов будет большее сродство к сере?

Кадмий, золото, цезий

3. Что из указанных далее факторов влияет на возможность изоморфных замещений химических элементов в кристаллической решетке?

- Размеры ионов или атомов
- Атомные веса
- Температура
- Степень поляризации ионов или атомов

Тест 8

1. В каких значениях водородного потенциала кремний при гипергенезе активно мигрирует?

- При 1-4
- 4-9
- более 9

2. В какой последовательности при гидротермальном метасоматозе из пород выносятся химические элементы, когда растет их кислотность?

Калий-натрий-магний...алюминий...кремний

Кремний-натрий-магний-калий

Магний-кальций –кремний-алюминий.

3.К какому типу гидротерм по классификации А.И.Перельмана относятся гидротермальные системы, называемые «Черные курильщики»?

к кислородному

к глеевому

к сероводородному.

Тест 9

1.Возможно ли окисление органического вещества в восстановительной среде.

Да

Нет

2.С чем связан тот факт, что в окислительных условиях в почве сохраняются органические соединения, которые должны быть окислены в условиях наличия свободного кислорода в атмосфере?

Нехватает кислорода в почве

Масса органических остатков накапливаются быстрее, чем происходит их деструкция

3.С каким типом геохимических барьеров связано засоление почвы в аридных зонах?

С щелочным

С окислительным

С испарительным

4. С каким типом геохимических обстановок связано образование чистых стекловых кварцевых песков и белых каолиновых глин

с кислой

с щелочной

с испарительной

с глеевой

Тест 10

1.Какие элементы будут инертными в условиях сероводородной геохимической обстановки в поровых растворах осадка (подчеркнуть):

Кальций, натрий, свинец, железо, сера, бром

2.Каково «время пребывания» натрия в морской воде?

менее 1 млн. лет

10 млн. лет

более 200 млн. лет

3.Какова последовательность отложения солей из стущенных океанических вод?

Гипс-доломит-сильвин-бишофит

Доломит-гипс-галит-сульфаты магния- сильвин-бишофит

Доломит-кальцит-сидерит-сильвин-бишофит

Какой минерал пропущен в правильной последовательности

Раздел 3. ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1
Средние содержания некоторых химических элементов в земной коре (вес. %) по
А.П.Виноградову, (1962)

Z	Элемент	Содержание	Z	Элемент	Содержание	Z	Элемент	Содержание
3	Li	0,032	24	Cr	0,0083	47	Ag	$7 \cdot 10^{-6}$
4	Be	0,00038	25	Mn	0,1	50	Sn	$2,5 \cdot 10^{-4}$
5	B	0,0012	26	Fe	4,65	51	Sb	$5 \cdot 10^{-5}$
6	C	0,023	27	Co	0,0018	53	J	$4 \cdot 10^{-5}$
8	O	47,0	28	Ni	0,0058	56	Ba	0,065
11	Na	2,50	29	Cu	0,0047	57	La	$2,9 \cdot 10^{-3}$
12	Mg	1,87	30	Zn	0,0083	74	W	$1,3 \cdot 10^{-4}$
13	Al	8,05	31	Ga	0,0019	79	Au	$4,3 \cdot 10^{-6}$
14	Si	29,00	33	As	$1,7 \cdot 10^{-4}$	82	Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$
16	S	0,047	35	Br	$2,1 \cdot 10^{-4}$	92	U	$2,5 \cdot 10^{-4}$
17	Cl	0,17	37	Rb	0,015			
19	K	2,50	38	Sr	0,034			
20	Ca	2,96	40	Zr	0,017			
22	Ti	0,45	42	Mo	$1,1 \cdot 10^{-4}$			
23	V	0,009	46	Pd	$1,3 \cdot 10^{-6}$			

Таблица 2

Среднее содержание металлов в углях (г/т)

Угольные бассейны	Co	Ni	Cr	V	Zr	Ti	Mn	Cu	Sn	Zn
Кузнецкий	2,6	6,4	2,2	8,4	25,1	372	-	2,4	0,7	-
Челябинский	4,7	15,2	26,2	55	33,6	1561	236,6	15,3	0,3	-
Иркутский	1,9	6,3	0,9	6,1	36,3	298	41,6	3,9	6,1	-

Таблица 3

Содержание элементов в горючих сланцах в г/т (по Г.В.Войткевичу и др. 1983)

Районы и возраст	Re	Cu	Ag	Pb	Zn	Mo	V	Cr	Sn	Co
Поволжье, юра	0,04	76	0,2	4,3	190	8	100	49	4	8

Таблица 4

Вариации содержаний металлов в нефтях СНГ (по Пунановой, 1974)

Возраст	Средние концентрации металлов в нефтях, %				
	$10^{-2}-10^{-3}$	$10^{-3}-10^{-4}$	$10^{-4}-10^{-5}$	$10^{-5}-10^{-6}$	$10^{-6}-10^{-7}$
Палеозой	V, Ca	Fe, Ni, Al, Mg	Zn, Na, Pb, Sr, Ni, Cu, Cr, Co, Ga	Ba, Sn, Mo	Ag
Мезозой	-	Fe, Ca, Mg, Al, Na, Ni	V, Sr, Pb, Ba, Cu, Mn, Sn, Ti	Cr, Co	Mo, Ag
Кайнозой	-	Al, Fe, Ni, Zn, Ca, Na, Mg, V	Pb, Co, Cu, Ga, Ba, Mn	Ti, Sr, Mo	Ag, Sn

Таблица 5

Содержание металлов в почвах, растениях суши и коэффициенты биологического накопления (по Г.В.Войткевичу и др., 1983, вес. %)

Металлы	В почвах, % по А.П.Виноградову	В растениях, % на сухое вещество	Коэффициент накопления по отношению к почве
Li	$3 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-2}$
B	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	5,0
Na	0,63	0,12	0,19
Mg	0,63	0,32	0,51
Al	7,13	0,10	$1,4 \cdot 10^{-2}$
K	1,36	1,4	1,03
Ca	1,37	1,8	1,31
Fe	3,8	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$0,37 \cdot 10^{-2}$
Zn	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,2·10
Se	$1 \cdot 10^{-6}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^2$
Hg	$1 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	1,5
U	$1 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$

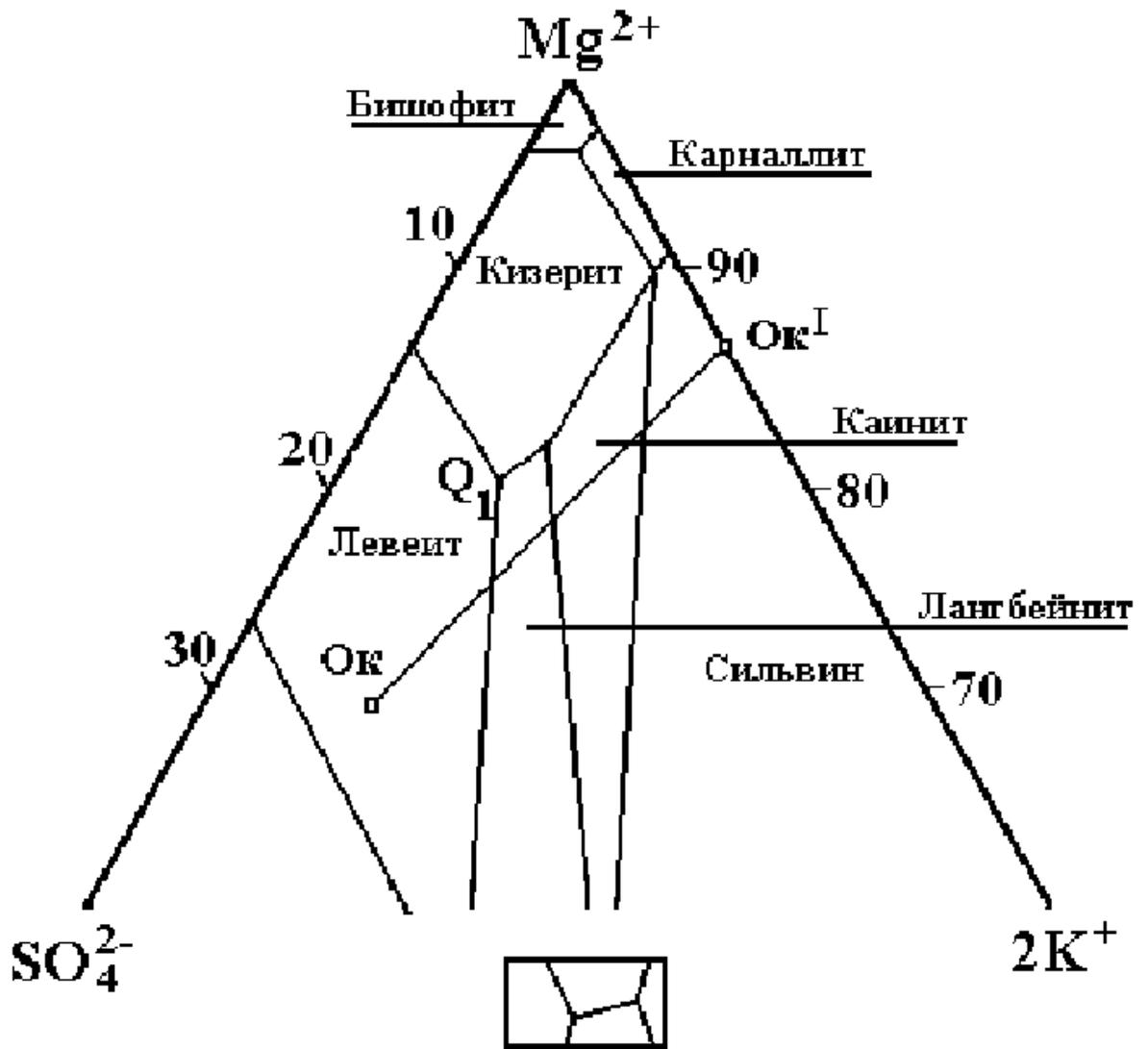


Рис. 1. Фрагмент диаграммы $2\text{K}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ для отображения состава рассолов соленосных отложений/

Таблица 6.

$d_{\sigma}(\delta) = 3,03$

Na	K	Li	P	H	S	SO ₃	F	B	CO ₂
Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O	S	SO ₃	F	B ₂ O ₃	CO ₂
5,889	3,875	12,21	2,571	20,26	5,691	2,979	5,606	5,942	4,147
0,3067	0,1869	0,6882	2,118	0,5336	0,2782	0,5620	0,1311	1,855	2,697
11,77	7,750	24,43	5,143	40,52	11,38	4,559	19,21	10,48	8,994
0,6131	0,3739	1,376	4,226	1,267	0,5565	0,3022	0,3022	3,710	5,395
17,66	11,62	36,65	7,714	60,78	17,07	6,838	28,82	15,72	12,44
0,9202	0,5609	2,064	6,354	1,901	0,8317	0,4533	0,4533	5,566	8,093
23,55	15,50	48,87	10,28	81,05	22,76	9,118	38,42	20,96	16,56
1,226	0,7476	2,752	8,473	2,534	1,113	2,248	0,6044	7,421	10,79
29,44	19,37	61,08	12,85	101,3	28,45	11,39	48,03	26,21	20,73
1,533	0,9319	3,441	10,59	3,168	1,391	2,810	0,7555	9,276	13,48
35,33	23,95	73,20	15,42	121,5	34,14	13,67	57,64	31,45	24,88
1,840	1,121	4,129	12,70	3,802	1,669	3,372	0,9066	11,13	16,18
41,22	27,12	85,52	18,00	141,8	39,84	15,95	67,24	36,69	29,03
2,117	1,308	4,817	14,82	4,485	1,947	3,934	1,057	12,98	18,88
47,11	31,00	97,74	20,57	162,1	45,53	18,23	76,85	41,93	33,17
2,453	1,495	5,505	16,94	5,069	2,226	4,426	1,208	14,84	21,56
53,00	34,87	105,9	23,14	182,3	51,22	20,51	86,46	47,17	37,32
2,760	1,682	6,193	19,06	5,702	2,504	5,058	1,360	16,69	24,27

$d_{\sigma}(\delta) = 3,04$

Na	K	Li	P	H	S	SO ₃	F	B	CO ₂
Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O	S	SO ₃	F	B ₂ O ₃	CO ₂
5,909	3,888	12,25	2,580	20,32	5,710	2,287	9,638	5,259	4,161
0,3077	0,1876	0,6904	2,125	0,5357	0,2791	0,5639	0,1316	1,861	2,706
11,81	7,776	24,51	5,160	40,65	11,42	4,574	19,97	10,51	9,322
0,6154	0,3752	1,380	4,250	1,271	0,5583	0,3032	0,3032	3,722	5,413
17,72	11,66	36,77	7,740	60,88	17,13	6,861	28,91	15,77	12,48
0,9232	0,5628	2,071	6,375	1,907	0,8375	0,4548	0,4548	5,584	8,119
23,63	15,55	49,03	10,32	81,31	22,84	9,148	38,55	21,03	16,64
1,230	0,7504	2,761	8,501	2,543	1,116	2,255	0,6064	7,445	10,82
29,54	19,44	61,28	12,90	101,6	28,55	11,43	48,19	26,29	20,80
1,538	0,9380	3,452	10,62	3,178	1,395	2,819	0,7580	9,300	13,53
35,46	23,92	73,54	15,48	121,9	34,26	13,72	57,83	31,55	24,96
1,846	1,125	4,142	12,75	3,814	1,675	3,383	0,9096	11,16	16,23
41,36	27,21	85,80	18,06	142,3	39,97	16,01	67,46	36,81	29,12
2,154	1,313	4,833	14,87	4,460	1,954	3,947	1,061	13,02	18,94
47,27	31,10	98,06	20,64	162,6	45,68	18,29	77,10	42,07	32,28
2,461	1,500	5,523	17,00	5,086	2,233	4,511	1,212	14,89	21,65
53,18	34,99	110,3	23,22	182,9	51,39	20,58	86,74	47,93	37,45
2,769	1,688	6,214	19,12	5,721	2,512	5,075	1,364	16,75	24,35

Вес. % окисла	Si	Ti	Al	Fe...	Fe..	Mn	Mg	Ca	Ba	Sr
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	BaO	SrO
1	3,0976	2,284	3,580	2,285	2,540	2,573	4,527	3,954	1,190	1,761
1,3430	1,116	1,107	0,7264	0,3063	0,3883	0,7024	0,4566	0,1467	0,2983	0,2983
6,0752	4,588	7,160	4,571	5,080	5,146	9,054	6,506	2,380	3,522	3,522
2,6860	2,233	2,214	1,452	0,7527	0,7766	1,404	0,9132	0,2934	0,4567	0,4567
9,1128	6,853	10,74	6,857	7,621	7,719	13,58	9,764	3,570	5,284	5,284
4,0250	3,350	3,322	2,179	1,189	1,164	2,107	1,369	0,4402	0,6851	0,6851
12,150	9,137	14,32	9,143	10,16	10,29	18,10	13,01	4,760	7,045	7,045
5,3720	4,467	4,429	2,905	1,585	1,553	2,809	1,826	0,5869	0,9135	0,9135
15,188	11,42	17,90	11,42	12,70	12,86	22,63	16,27	5,951	8,806	8,806
6,7151	5,584	5,536	3,632	1,981	1,941	3,512	2,283	0,7336	1,141	1,141
18,225	13,70	21,48	13,71	15,24	15,43	27,16	19,59	7,141	10,56	10,56
8,0581	6,701	6,644	4,358	2,378	2,329	4,214	2,739	0,8804	1,370	1,370
21,963	15,96	25,00	16,00	17,78	18,01	31,68	22,78	8,331	12,32	12,32
9,4011	7,731	7,731	5,084	2,774	2,718	4,917	3,196	1,027	1,508	1,508
24,300	18,27	28,64	18,28	20,32	20,58	36,21	26,03	9,591	14,09	14,09
10,744	8,934	8,858	5,811	3,170	3,106	5,619	3,682	1,173	1,827	1,827
27,238	20,56	32,22	20,57	22,86	23,15	40,74	29,29	10,71	15,85	15,85
12,087	10,05	9,966	6,537	3,567	3,494	6,322	4,109	1,320	2,055	2,055

Вес. % окисла	Si	Ti	Al	Fe...	Fe..	Mn	Mg	Ca	Ba	Sr
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	BaO	SrO
1	3,0476	2,292	3,592	2,292	2,548	2,581	4,541	3,265	1,194	1,767
1,3471	1,120	1,111	0,7288	0,3976	0,3856	0,7047	0,4581	0,149	0,2991	0,2991
6,0952	4,584	7,184	4,586	5,097	5,163	9,083	6,531	2,388	3,534	3,534
2,6949	2,241	2,222	1,457	0,7553	0,7792	1,409	0,9102	0,2944	0,4582	0,4582
9,1429	6,876	10,77	6,880	7,646	7,744	13,62	9,796	3,582	5,304	5,304
4,0423	3,361	3,333	2,186	1,193	1,168	2,114	1,374	0,4416	0,6874	0,6874
12,190	9,1680	14,36	9,173	10,19	10,32	18,16	13,06	4,776	7,068	7,068
5,3838	4,482	4,444	2,915	1,590	1,558	2,819	1,832	0,5888	0,9165	0,9165
15,238	11,46	17,96	11,46	12,74	12,90	22,70	16,32	5,970	8,835	8,835
6,7372	5,602	5,555	3,644	1,968	1,916	3,523	2,290	0,7361	1,145	1,145
18,285	13,75	21,55	13,76	15,29	15,48	27,25	19,50	7,164	10,60	10,60
8,0847	6,723	6,666	4,372	2,386	2,337	4,228	2,748	0,8833	1,374	1,374
9,4321	15,04	25,14	15,05	17,84	18,07	31,70	22,65	8,358	12,37	12,37
24,381	18,33	28,73	18,34	20,39	20,65	36,33	26,12	9,553	14,13	14,13
10,779	8,964	8,888	5,830	3,181	3,116	5,638	3,665	1,177	1,833	1,833
27,428	20,62	32,33	20,64	22,93	23,23	40,87	29,39	10,74	15,90	15,90
12,127	10,08	9,989	6,559	3,579	3,506	6,343	4,123	1,324	2,062	2,062

$d_p(\delta) = 2,87$

Вещ. % окислы	Si		Ti		Al		Fe...		Mn		Ca		Ba		Sr		Na		K		Li		P		H		S		SO ₂		F		B		CO ₂	
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	BaO	SrO	Fe...	FeO	MnO	MgO	CaO	BaO	SrO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O	S	SO ₂	F	B ₂ O ₃	CO ₂	CO ₂								
1	2,8772	2,103	3,391	2,105	2,405	9,437	4,287	3,082	1,127	1,688	0,3754	0,3678	0,6653	0,4325	1,127	1,688	5,578	3,070	11,57	2,435	19,19	5,391	2,156	9,099	4,965	3,928										
2	1,2721	1,057	1,048	0,688	0,3754	0,3678	0,6653	0,4325	1,127	1,688	0,3754	0,3678	0,6653	0,4325	1,127	1,688	11,15	7,341	23,14	4,871	38,38	10,78	4,318	18,19	9,050	7,856										
3	5,7514	4,327	6,782	4,339	4,812	4,874	8,575	6,105	2,254	3,336	1,378	0,7558	0,7353	0,8359	0,2779	0,4326	0,5810	0,3512	1,303	4,012	1,200	0,5271	1,064	0,2862	3,514	3,110										
4	8,3316	6,491	10,17	6,465	7,918	7,311	12,83	9,218	3,382	5,005	1,378	0,7558	0,7353	0,8359	0,2779	0,4326	16,73	11,01	34,71	7,307	57,57	16,17	6,477	27,29	14,89	11,78										
5	3,8563	3,173	3,116	2,051	1,123	1,103	1,906	1,237	3,482	5,005	0,625	0,603	0,603	0,603	0,603	0,603	22,31	14,68	46,28	9,743	76,77	21,56	8,637	36,39	19,85	15,71										
6	11,518	8,655	13,65	8,603	9,625	9,748	17,15	12,33	4,509	6,673	1,501	1,471	2,651	1,730	0,5359	0,8052	27,89	18,35	57,86	12,17	95,95	28,95	10,79	45,49	24,82	19,64										
7	5,0881	4,231	4,135	2,732	1,501	1,471	2,651	1,730	0,5359	0,8052	0,625	0,603	0,603	0,603	0,603	0,603	33,47	22,02	69,43	14,61	115,1	32,34	12,95	54,59	29,79	23,87										
8	17,263	12,98	20,34	12,99	14,43	11,62	25,79	18,45	6,761	10,01	16,84	17,06	30,01	21,58	7,811	11,67	39,05	25,69	81,00	17,05	134,3	37,73	15,11	63,69	34,75	27,46										
9	23,017	17,31	27,13	17,32	19,49	14,30	26,45	20,18	13,31	17,70	2,028	2,574	4,657	3,027	0,9727	1,514	44,63	29,36	82,57	19,48	153,5	43,12	17,27	72,79	39,72	31,42										
	10,176	8,403	8,391	3,063	2,942	5,322	3,460	1,111	1,730	1,730	2,922	2,206	3,992	2,595	0,8339	1,277	2,324	1,416	3,214	16,05	4,801	2,108	4,289	1,145	14,05	20,44										
	25,834	19,47	30,52	19,48	21,65	14,93	38,56	27,71	10,14	15,01	3,378	3,310	3,388	3,892	1,250	1,946	50,21	33,03	104,1	21,92	172,7	48,51	19,43	81,89	44,68	35,35										
	11,448	9,621	9,439	6,192	3,378	3,310	3,388	3,892	1,250	1,946	6,192	3,378	3,310	3,388	3,892	1,250	2,614	1,594	5,866	18,05	5,401	2,372	4,791	1,288	15,81	22,99										

$d_p(\delta) = 2,88$

Вещ. % окислы	Si		Ti		Al		Fe...		Mn		Ca		Ba		Sr		Na		K		Li		P		H		S		SO ₂		F		B		CO ₂	
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	BaO	SrO	Fe...	FeO	MnO	MgO	CaO	BaO	SrO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O	S	SO ₂	F	B ₂ O ₃	CO ₂	CO ₂								
1	2,8872	2,171	3,463	2,172	2,414	9,445	4,302	3,093	1,131	1,674	0,3757	0,3680	0,6676	0,4340	1,131	1,674	5,5395	3,083	11,61	2,444	19,25	5,409	2,165	9,131	4,982	3,942										
2	1,275	1,061	1,052	0,694	0,3757	0,3680	0,6676	0,4340	1,131	1,674	0,3757	0,3680	0,6676	0,4340	1,131	1,674	11,19	7,367	23,22	2,013	38,51	10,81	4,323	18,23	9,065	7,884										
3	5,7714	4,342	6,805	4,345	4,831	4,883	8,605	6,187	2,262	3,348	1,378	0,7558	0,7353	0,8359	0,2779	0,4326	0,5810	0,3512	1,303	4,026	1,204	0,5289	1,068	0,2872	3,526	5,128										
4	8,3617	6,514	10,20	6,518	7,214	7,335	12,90	9,281	3,393	5,022	1,378	0,7558	0,7353	0,8359	0,2779	0,4326	16,79	11,05	34,83	7,339	57,77	16,29	6,500	27,39	14,94	11,82										
5	3,8626	3,181	3,157	2,071	1,130	1,107	2,003	1,302	0,484	0,512	0,625	0,603	0,603	0,603	0,603	0,603	22,89	14,73	46,45	9,777	77,03	21,63	8,667	36,52	19,93	15,75										
6	11,548	8,685	13,61	8,690	9,658	9,782	17,91	12,37	4,505	6,686	1,501	1,471	2,651	1,730	0,5359	0,8052	27,99	18,41	58,05	12,22	96,29	27,04	10,83	45,05	24,91	10,71										
7	5,0937	4,245	4,210	2,761	1,596	1,476	2,670	1,736	0,5378	0,8083	0,625	0,603	0,603	0,603	0,603	0,603	33,59	22,10	69,67	14,66	115,5	32,45	13,00	54,78	29,89	23,65										
8	14,436	10,85	17,01	10,85	12,07	12,22	21,51	15,46	6,656	8,370	16,84	17,06	30,01	21,58	7,811	11,67	39,18	25,78	81,28	17,10	134,8	37,86	15,16	63,91	34,87	27,59										
9	23,027	17,37	27,22	17,38	19,31	19,56	34,42	24,74	9,050	13,99	2,028	2,574	4,657	3,027	0,9727	1,514	44,78	29,46	82,90	19,55	154,0	43,27	17,33	73,05	39,86	31,53										
	10,212	8,492	8,420	3,013	2,952	5,341	3,472	1,115	1,736	1,736	2,922	2,206	3,992	2,595	0,8339	1,277	2,324	1,421	5,233	16,10	4,818	2,115	4,274	1,149	14,10	20,51										
	25,985	19,54	30,62	19,55	21,73	22,01	38,72	27,81	10,18	15,05	3,378	3,310	3,388	3,892	1,250	1,946	50,38	33,15	104,5	21,99	173,3	48,08	19,50	82,18	44,84	35,47										
	11,488	9,554	9,472	6,214	3,390	3,321	3,399	3,905	1,255	1,953	6,214	3,390	3,321	3,399	1,255	1,953	2,623	1,589	5,887	18,12	5,420	2,380	4,808	1,292	15,87	23,07										

1/9 Ю. В. Казыцын, В. А. Рудник

Раздел 4.

ПРОГРАММА КУРСА И СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Предмет и история геохимии.

1.1. Определение геохимии как науки о распространенности и закономерностях миграции, концентрации и рассеяния химических элементов. Объекты исследования геохимии, Геохимические системы и геохимические процессы.

Основные разделы геохимии и их достижения: космогеохимия, биогеохимия, термобарогеохимия, геохимия отдельных элементов и изотопов, физико-химия природных процессов, региональная геохимия и др. Развитие геохимических знаний. Исторические предпосылки возникновения геохимии. Работы Ф.Кларка, В.И.Вернадского, В.М.Гольдшмита, А.Е.Ферсмана, А.П.Виноградова. Роль геохимии в выявлении минеральных ресурсов, охране окружающей среды, Современные задачи геохимии.

1.2. Химико-аналитические, физико-химические методы исследований в геохимии, Роль экспериментальных методов. Геохимические модели.

2. Периодическая система химических элементов и их геохимические классификации.

2.1. Представление о строении электронных оболочек атомов. Валентность, кислотно-основные, окислительно-восстановительные свойства химических элементов. Зависимость свойств химических элементов от строения их электронных оболочек. Радиоактивные и стабильные элементы. Изотопы, изобары, изотоны. Фракционирование стабильных легких элементов в геохимических процессах. Распространенность легких и тяжелых элементов. Дефицитные и избыточные элементы. Геохимические классификации химических элементов А.Е.Ферсмана, В.И.Вернадского, В.М.Гольдшмита, А.Н.Заварицкого.

3. Основы кристаллохимии и изоморфизма.

3.1. Роль ионного состояния вещества в геохимических системах. Потенциал ионизации и потенциал возбуждения. Ионные и атомные радиусы. Катионогенные и анионогенные элементы. Поляризация атомов и ионов. Химический характер элементов в зависимости от отношения валентности к радиусу иона. Электростриктность атомов, Сродство химических элементов к кислороду, сере.

3.2. Явление изоморфизма атомов и ионов в кристаллах. Основные типы изоморфизма. Изоморфизм и ассоциации химических элементов в природе. Изоморфные ряды химических элементов. Влияние физико-химических условий на образование изоморфных смесей. Энергетический аспект изоморфизма. Характерные изоморфные замещения в минералах, слагающих земную кору. Изоморфная емкость минералов.

4. Миграция химических элементов.

4.1. Формы нахождения химических элементов в геохимических системах. Факторы миграции по А.Е.Ферсману (внутренние, внешние, экстенсивные, интенсивные). Внутренние факторы миграции химических элементов. Использование потенциала Картледжа, Эков А.Е.Ферсмана для оценки миграционных способностей элементов. Роль радиусов ионов, гравитационных и радиоактивных свойств элементов в миграции.

Внешние факторы миграции: термодинамические функции состояния (внутренняя энергия, энтропия, изобарно-изотермический потенциал, геохимическая интерпретация некоторых законов термодинамики: закона Гесса, Оствальда, принципа Ле-Шателье, правила фаз Гиббса). Роль водородного и кислородного потенциала в миграции

химических элементов. Eh и pH природных сред. Коллоидная форма миграции химических элементов. Гидрозоли и гидрогели. Коагуляция коллоидов и ее причины. Адсорбция и абсорбция химических элементов коллоидами. Метаколлоиды. Геохимическая роль коллоидов.

4.2. Формы и механизм переноса химических элементов в процессах их миграции. Диффузия и конвекция (инфильтрация) Ведущие, второстепенные, инертные и вполне подвижные элементы геохимических систем. Роль отношений химических элементов в анализе интенсивности их миграции.

Лабораторные работы: Установление рядов геохимической подвижности химических элементов, масштаба их выноса или привноса при метасоматическом минералообразовании по данным химического анализа.

5. Геохимические барьеры.

5.1. Геохимические барьеры. Типы геохимических барьеров: механические, физико-химические, биогенные, техногенные. Классификация физико-химических и техногенных геохимических барьеров. По А.И.Перельману. Условия рудоотложения на геохимических барьерах. Сорбционные барьеры. Катионный обмен. Геохимические барьеры в гипогенных и гипергенных геохимических системах (примеры).

Лабораторные работы: Установление геохимических барьеров систем гипергенеза по данным химического и спектрального анализов.

6. Химический состав земной коры.

6.1. Химический состав вещества солнечной системы, Солнца, Земли. Химический состав основных оболочек Земли. Источники энергии геохимических процессов. Породы верхней мантии, Полиморфизм силикатов и строение нижней мантии, ядра. Средний химический состав земной коры. Методы ее оценки. Работы Ф.Кларка, В.М.Гольдшмита, В.И.Вернадского, А.Е.Ферсмана, А.П.Виноградова, А.Б.Ронова и др. по определению среднего состава земной коры. Кларки и кларки концентраций химических элементов. Зависимость величин кларков химических элементов от их положения в периодической системе.

7. Геохимия магматических процессов.

7.1. Причина и глубина зарождения магматических расплавов. Состав магмы. Условия ее кристаллизации. Механизм перераспределения вещества. Кристаллизационная, гравитационная дифференциация, ликвация. Роль летучих в магме. Магмафильные и магмафобные летучие компоненты, трансмагматические флюиды и флюидное расслоение расплавов. Кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия в магме, методы их установления. Химические элементы, характерные для протокристаллизации и для конечных стадий магматического процесса. Когерентные и некогерентные элементы. Химические особенности основных серий вулканитов, их корреляционные тренды и тренды дифференциации. Пегматиты, условия их образования. Классификация, стадии процесса. Методические приемы установления стадийности и условий образования. Химические элементы, характерные для пегматитового процесса.

8. Геохимия гидротермальных процессов.

8.1. Определение понятия гидротерм. Современные гидротермы, их классификация, роль в петрогенезисе. Источники воды и вещества гидротерм. Форма присутствия химических элементов в гидротермальных растворах. Способы отложения вещества, механизм массопереноса: диффузия и инфильтрация. Эволюция кислотности-щелочности гидротерм. Геохимические барьеры гидротермальных систем. Роль методов

термобарогеохимии в установлении условий образования гидротермалитов. Особенности формирования гидротермальных метасоматитов в областях наземного вулканизма и в тафрогенных областях.

9. Геохимия метаморфических процессов.

9.1. Различия процессов метаморфизма и катагенеза. Роль давления и температуры в процессах метаморфизма. Масштабы и механизм массопереноса при метаморфизме. Метасоматизм: ранняя щелочная, кислотная и поздняя щелочная стадии, метасоматиты, связанные по условиям образования с этими стадиями. Инертность и подвижность элементов при метаморфизме.

10. Геохимия гидросферы.

10.1. Распределение воды на Земле. Виды вод: океанические, поверхностные, подземные и др. Образование гидросферы. Вода как среда миграции химических элементов.

10.2. Современный океан. Состав его вод. Эволюция химического состава вод океана в геологической истории. Источники растворенного вещества океанических вод. Кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия в океане. Взаимодействие океана с атмосферой, растворенные газы в океанической воде, их роль в процессах седиментогенеза. Сравнение состава океанических вод и вод континента. Геохимические барьеры в различных участках акваторий морских бассейнов.

11. Геохимия гипергенных процессов.

11.1. Классификация процессов гипергенеза. Факторы миграции химических элементов при гипергенезе. Миграционные ряды химических элементов при гипергенезе по Б.Б.Полынову и А.И.Перельману. Потенциалзадающие компоненты гипергенеза. Зависимость минеральных парагенезисов химических осадков от соотношения кислородного и водородного потенциалов среды.

Лабораторные работы: Установление геохимических барьеров техногенных систем по снеговой и почвенной геохимической съемке.

11.2. Геохимические фации седиментогенеза. Коры выветривания окислительного, глеевого и сульфидного ряда. Геохимические процессы в зоне окисления месторождений. Геохимические процессы в водоносных горизонтах окислительного, глеевого и сероводородного ряда.

Лабораторные работы: Установление рядов геохимической подвижности химических элементов по данным спектрального анализа почв и снеговой съемки.

12. Геохимия галогенеза.

12.1. Геохимические процессы в осолоняющихся бассейнах. Морской и континентальный галогенез. Возможности реконструкции галогенеза по результатам изучения включений в минералах. Эволюция галогенеза в истории земли. Роль галогенных толщ в геохимической истории осадочнопородных бассейнов.

13. Геохимия диагенеза и катагенеза.

13.1. Геохимия диагенетических процессов без участия и при участии органического вещества. Потенциалзадающие компоненты диагенеза. Геохимия катагенетических процессов. Факторы и индикаторы катагенеза, закономерности перераспределения химических элементов при катагенезе.

14. Миграция и накопление элементов в биосфере.

14.1. Общие особенности биогенной миграции, кларки живого вещества. Биогенное минералообразование и породообразование. Роль фотосинтеза и геохимическая история кислорода в атмосфере. Геохимические классификации химических элементов по условиям их миграции в биосфере.

15. Региональная геохимия.

15.1. Геохимические эпохи. Геохимические провинции. Главные эпохи накопления отдельных элементов в истории Земли. (железо, соли, карбонаты, кремнистые отложения). Элементы прикладной геохимии. Роль геохимических методов при поисках рудных и нерудных месторождений полезных ископаемых. Методы литогеохимии, термобарогеохимии. Использование аддитивных, мультипликативных геохимических показателей. Человечество как геохимический фактор. Техногенная геохимия.

Основная

1. Перельман А.И. Геохимия. М., 1979, 1989.
2. Войткевич Г.В., Закруткин В.В. Основы геохимии. М, 1976.
3. Барабанов В.Ф. Геохимия. М., 1985.
4. Беус А.А. Геохимия литосферы. М., 1981.
5. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия. М., «Логос». 2000.
6. Алексеенко В.А. Введение в экологическую геохимию. Краснодар. КГТУ. 1994 (1 изд.), 1997 (2 изд.).

Дополнительная:

5. Браунлоу О. Геохимия. М., 1983.
6. Бородин Л.С. Петрохимия магматических серий. М., 1993.
7. Вернадский В.И. Очерки геохимии. Собр. Соч. в 6 томах. 1954.
8. Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. М., 1967.
9. Гаврусевич Б.А. Основы геохимии. М., 1969.
10. Коржинский Д.С. Основы метасоматизма и метамагматизма. М., 1993.
11. Лукашов К.Н., Лукашов В.К. Геохимия зоны гипергенеза. Минск, 1975.
12. Лутц Б.Г. Геохимия океанического и континентального магматизма. М., 1980.
13. Маракушев А.А. Периодическая система экстремальных состояний химических элементов. М., 1987.
14. Мейсон Б. Основы геохимии. М., 1972.
15. Ронов А.Б., Ярошевский А.А., Мигдисов А.А. Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. М., 1990.
16. Сауков А.А. Геохимия. М., 1975.
17. Тугаринов. Общая геохимия. М., 1973.
18. Тимофеев П.П., Щербаков А.В., Ильин В.А. Энергетика осадочного процесса. Труды ГИН, вып. 418, 1989.
19. Ферсман А.Е. Геохимия. Т.1-5.
20. Холодов В.Н. Геохимия осадочного процесса. Москва. Изд-во «Геос». 2006. 608 с.
21. Щербина В.В. Миграция химических элементов и процессы минералообразования. М., 1972. 352 с.
22. Казин Ю.В., Рудник В.А. Руководство к расчету баланса вещества и внутренней энергии при формировании метасоматических пород. М. Недра. 1968. 364 с.
23. Шигаев В.Ю., Шигаев Ю.Г. Геоэлектрохимические исследования при поисках нефтегазоперспективных объектов. Изд-во ГосУНИЦ «Колледж». Саратов. 2002. 148 с.
24. Гавриленко В.В. Экологическая минералогия и геохимия месторождений полезных ископаемых. Санкт-Петербург. 1993. 151 с.
25. Ермаков Н.П. Геохимические системы включений в минералах. М., Недра, 1972, 375 с.

Дополнительная литература, использованная при составлении учебного пособия

1. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых/ Соловьев А. П., Архипов А.Я. и др., -М.:Недра, 1990.
2. Авдонин В.В., Кругляков В.В., Пономарева И.Н., Титова Е.В. Полезные ископаемые мирового океана. Изд-во МГУ. 2000. 159 с.
3. Перельман А.И. Биокосные системы Земли. -М.:Наука,1977
4. Вернадский В.И. Очерки геохимии.-М.:Наука,1983.
5. Goldschmidt V.M. Geochemistri. Oxford,Clarendon Press,1954
6. Сафронов Н.И. Основы геохимических методов поисков рудных месторождений. - Л.:Недра,1971.
7. Сагт Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. Геохимия окружающей среды. М. Недра, 1990.
8. Перельман А.И.Геохимия.-М.:Высшая школа, 1989.
9. Гричук Д.В.
10. Авесаломова И.А. Геохимические показатели при изучении ландшафтов. -М.:Изд-во МГУ, 1987.
11. Барсуков В.Л., Григорян С.В., Овчинников Л.И. Геохимические методы поисков рудных месторождений. -М.:Наука, 1981
12. Глазовский Н.Ф. Биогеохимический круговорот в различных природных зонах СССР. // Биогеохимический круговорот веществ в биосфере.- М.: Наука, 1987, с. 56 - 64.
13. Михайлов В.А.,Пушкин С.Г., Назаров А.А. Исследование элементного состава атмосферных аэрозолей с помощью современных аналитических методов.// Труды Западно-Сибирского регионального научно-исследовательского гидрометеорологического института. - М.: 1980, с. 55 - 78.
14. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территории городов химическими элементами.-М.: Изд-во ИМГРЭ, 1982.
15. Методические рекомендации по геохимическим исследованиям для оценки воздействия на окружающую среду проектируемых горнодобывающих предприятий.-М.: Изд-во ИМГРЭ,1986.
16. Перельман А.И.Геохимия биосферы.-М.:Наука,1973.
17. Линник П.Н.,Набиванец Б.И.Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах.- Л.:Гидрометеиздат,1986.
18. Глазовский Н.Ф. Техногенные потоки вещества в биосфере / Биогеохимический круговорот веществ в биосфере.-М.: Наука,1987, с.7 - 28
19. Солнцев Н.А.Основные проблемы советского ландшафтоведения// Изв.ВГО - 1962 - Т.92. - Вып.1.
20. Беручашвили Н.Л. Геофизика ландшафта. М.,Высшая школа,1990.
21. Лархер В.Экология растений.- М.: Мир, 1978.
22. Одум Ю.Основы экологии. -М.: Мир, 1975.
23. Назаров А.Г.Эколого-ноосферный подход к биогеохимической цикличности/ Биогеохимический круговорот веществ в биосфере.-М.: Наука,1987,с.5 - 14.
24. Лапо А.В. Следы былых биосфер. - М.:Знание,1987.
25. Малиновский Ю.М.Недра - летопись биосферы. - М.:Недра,1990.
26. Базилевич Н.И., Гребенщиков О.С., Тишков А. А. Географические закономерности структуры и функционирования экосистем. - М.: Наука, 1986.
27. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. - М.:Высшая школы,1975.
28. Солнцева Н.П. Геохимическая устойчивость природных систем к техногенным нагрузкам (принципы и методы изучения, критерии прогноза)/ Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем. - М.:Наука,1982,с.181-216.
29. Емлин Э.Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала.- Свердловск: Изд-во Уральского университета, 1991.

30. Р.М. Гаррелс, Ч.Л. Крайст. Растворы, минералы, равновесия. М., “Мир”, 1968, с. 367.
31. Холодов. В.Н. Основы геохимии осадочного процесса. Литология и полезные ископаемые № 2, 3, 1993.
32. Щербаков. А.В. Геохимия термальных вод. М., 1968.
33. Фурсов В.З. Ртуть – индикатор при геохимических поисках рудных месторождений. Москва. Недра. 1977. 144 с.
34. Коржинский Д.С. Теоретические основы парагенезисов минералов. Изд-во «Наука». Москва. 1973. 288 с.
35. Войткевич Г.В., Кизильштейн Л.Я., Холодков Ю.И. Роль органического вещества в концентрации металлов в земной коре. М. «Недра». 1983. 160 с.
36. Гаррелс Р., Макензи Ф. Эволюция осадочных пород. М. «Мир». 1974. 273 с.
37. Толстой М.И., Ростафийчук И.М., Гудиментко Л.М. К вопросу о типах кривых статистического распределения химических элементов в горных породах и способах расчета их параметров. Геохимия № 11, 1965, с.1325-1334.
38. Бурмин Ю.А. Геохимия рудоносных кор выветривания. М. «Недра». 1987. С.
38. Холодов В.Н. Геохимия осадочного процесса. М. «Геос». 2006. 608 с.
39. Шатров В.А. Редкоземельные элементы как индикаторы условий образования метасадочных пород нижнего протерозоя. Доклады АН. Т.397, №3. 2004. С.396-399.